

SÉRIE A, N° 390

N° D'ORDRE :

414

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M. ARAKEL TCHAKIRIAN

Pharmacien de la Faculté de Constantinople
Licencié ès sciences de la Faculté de Paris

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CHIMIE DU GERMANIUM ET ESSAI
D'UNIFICATION DES THÉORIES DE LA CHIMIE ORGA-
NIQUE ET DE LA CHIMIE MINÉRALE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Mars 1939 devant la Commission d'examen.

19 MAI 1939

M. JEAN PERRIN..... *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS }
M. PAUL JOB } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1939

SÉRIE A, N° 390

N° D'ORDRE :

414

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

M. ARAKEL TCHAKIRIAN

Pharmacien de la Faculté de Constantinople
Licencié ès sciences de la Faculté de Paris

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A LA CHIMIE DU GERMANIUM ET ESSAI
D'UNIFICATION DES THÉORIES DE LA CHIMIE ORGA-
NIQUE ET DE LA CHIMIE MINÉRALE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Mars 1939 devant la Commission d'examen.

M. JEAN PERRIN.....	<i>Président.</i>
M ^{me} RAMART-LUCAS	} <i>Examineurs</i>
M. PAUL JOB	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1939

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraires.	H. LEBESGUE.	DANGEARD.	ABRAHAM.
	Émile PICARD.	LESPIEAU.	Ch. FABRY.
	Léon BRILLOUIN.	MARCHIS.	Léon BERTRAND.
	GUILLET.	VESSIOT.	WINTREBERT.
	PÉCHARD.	PORTIER.	DUBOSQ.
	FREUNDLER.	MOLLIARD.	BOHN.
	AUGER.	LAPICQUE.	RABAUD.
	BLAISE.	G. BERTRAND.	

PROFESSEURS

M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	H. BEGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Émile BOREL.....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. CANTAN.....	T Géométrie supérieure.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	P. JOB.....	Chimie générale.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
M. GUICHARD.....	T Analyse et mesures chimiques.	PRENANT.....	T Anatomie et Histologie comparées.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	COMBES.....	T Physiologie végétale.
G. JULIA.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	T Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	PÈRES.....	Mécan. théor. des fluides
A. MICHEL-LÉVY..	T Pétrographie.	HACKSPILL.....	T Chimie minérale.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	T Physiologie générale.
A. DENJOY.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	T Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
G. BRUHAT.....	T Physique théorique et physique céleste.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	T Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	T Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).	DUPONT.....	T Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	T Géologie structurale et géologie appliquée.
A. GUILLIERMOND.	T Botanique.	VALIRON.....	Mathématiques générales.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
ROBERT-LÉVY....	T Physiologie comparée.	MILLOT.....	Biologie animale (P.C.B.)
F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	F. PERRIN.....	Théories physiques.
Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.	VAVON.....	Chimie organique.
Ch. JACOB.....	T Géologie.	G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
P. PASCAL.....	T Chimie générale.	CHATTON.....	T Biologie maritime.
M. FRÉCHET.....	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	AUBEL.....	Chimie biologique.
E. ESCLANGON....	T Astronomie.	JacquesBOURCART.	Géographie physique et géologie dynamique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
		PLANTEFOL.....	Biologie végétale (P.C.B.).
		CABANNES.....	Enseignement de Physique.
		GRASSÉ.....	Biologie animale (P. C. B.).
		PRÉVOST.....	Chimie (P. C. B.).
		BOULIGAND.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



LIBRARY
1880

A LA MÉMOIRE
DE MES CHERS MAÎTRES

Monsieur PAUL APPELL
Membre de l'Institut
Recteur de l'Académie de Paris

et

Monsieur GEORGES URBAIN
Membre de l'Institut
Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

*Hommage de profonde gratitude
et d'affection respectueuse.*

C'est avec beaucoup d'émotion que je dédie ce travail, à la mémoire de mes chers et regrettés maîtres, MM. Paul Appell et Georges Urbain, auxquels je dois toute ma formation scientifique et l'inspiration de ces recherches.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de chimie, à la Faculté des Sciences de Paris, sous la direction de M. G. Urbain. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour sa bonté, ses conseils et les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition.

J'exprime ma reconnaissance à M. P. Job, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris et à M. H. Volkringer, Assistant à la Faculté des Sciences de Paris, qui m'ont beaucoup aidé et dont j'ai si souvent mis à contribution la compétence.

J'adresse mes vifs remerciements à M. J. Bardet, chef de travaux à l'Institut d'Hydrologie de Paris, qui, par tous les moyens, a su faciliter ma tâche. Qu'il veuille bien trouver ici un témoignage de mon affection et de ma gratitude.

J'exprime mes vifs remerciements à Mlle R. Lagrange et à M. D. G. Dervichian, qui ont facilité mes travaux par leurs conseils judicieux et par leur aide inappréciable.

•

Je remercie la Société Prolabo, qui a mis à ma disposition des quantités importantes de produits rares et coûteux.

Je dois saluer aussi la mémoire de M. E. Billon, qui s'était intéressé à mes travaux de débuts.

Enfin, j'adresse l'expression de ma reconnaissance à l'Administration de la Caisse Nationale de Recherches qui, par ses allocations, m'a permis de consacrer à ce travail, tout le temps que m'ont laissé mes fonctions.

**CONTRIBUTION A LA CHIMIE
DU GERMANIUM
ET
ESSAI D'UNIFICATION DES THÉORIES
DE LA CHIMIE ORGANIQUE
ET DE LA CHIMIE MINÉRALE**

PAR ARAKEL TCHAKIRIAN

INTRODUCTION

Le présent travail a pour objet d'apporter une contribution à la chimie du germanium et de préciser les relations d'analogie qui existent entre le germanium et divers éléments de la classification périodique.

Mais en vue de rendre plus clair l'exposé de notre travail, cette introduction sera consacrée à rappeler brièvement les principaux caractères physiques et chimiques déjà connus du germanium.

DÉCOUVERTE DU GERMANIUM

Après la découverte du gallium par Lecoq de Boisbaudran (1) (1875), du scandium par L. F. Nilson (2) (1879), éléments prévus par Mendéléef sous les noms d'éka-aluminium et d'ékabore (1869), le germanium (ékasilicium), élé-

ment prévu également par le même savant, fut découvert par Clément Winkler (3) (1886), dans le minerai d'argyrodite de Freiberg (Saxe).

Ce minerai est un sulfure double d'argent et de germanium, S_2Ge , $4SAg_2$. Il avait été étudié précédemment par Weisbach (4) (1886) sans que celui ci y découvrit la présence de ce nouvel élément.

Le germanium se situe dans la table périodique des éléments, dans la quatrième colonne entre le silicium et l'étain, et dans la troisième période entre le gallium et l'arsenic.

Propriétés physiques du germanium.

On rappelle que le germanium se rapproche du silicium par sa dureté, son point de fusion élevé (P. F. 958), sa résistance à l'attaque des acides minéraux et des solutions alcalines. Il cristallise dans le système cubique, comme le carbone, le silicium et l'étain. Les paramètres cristallins augmentent régulièrement du carbone à l'étain (5, 6, 7, 8, 9, 10, 11).

Propriétés chimiques du germanium.

Le germanium analogue aux éléments voisins de la classification (gallium, étain, arsenic) peut se comporter comme anion ou comme cation, avec cette particularité que ses propriétés métalloïdiques sont plus accentuées que ses propriétés métalliques.

Il existe deux oxydes de germanium OGe et O_2Ge . A ces deux oxydes se rattachent deux séries de composés. On aura par conséquent des sels germaneux et des sels germaniques.

Les sulfures, les chlorures et les bromures sont très hydrolysables, tandis que les iodures le sont moins. On connaît F_4Ge , Cl_4Ge , Br_4Ge , I_4Ge , F_2Ge , Cl_2Ge , Br_2Ge et I_2Ge .

Le nitrate de germanium n'est pas connu, le sulfate

$(\text{SO}_4)_2\text{Ge}$, s'obtient difficilement et s'hydrolyse facilement (12).

Le germanium donne (à l'état d'anions complexes) des pentagermanates $(\text{Ge}_5\text{O}_{11}\text{M}_2)$ (13, 14, 15); des orthogermanates GeO_4M_4 (16, 17); des métagermanates GeO_3M_2 (18, 19, 20, 21) et des permanganates $\text{Ge}_2\text{O}_7\text{M}_2$ et GeO_5M_2 (22).

Le germanium tend également à donner des ions complexes de valence électrolytique quatre, où le germanium atome central, admet la coordinence six, tels que :

$[\text{GeF}_6\text{M}_2]$ (23, 24); $[\text{Ge}(\text{MO}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_8$ (25, 26); $[\text{Ge}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_8$ (25, 27); $[\text{GeS}_6]\text{H}_8$ (25) et $[\text{GeS}_6]\text{Ag}_8$, qui constitue l'argyro-dite.

On connaît aussi les thiogermanates $2\text{S}_2\text{Ge}$, 3SK^2 , $9\text{H}_2\text{O}$; $2\text{S}_2\text{Ge}$, 3SNa_2 , $9\text{H}_2\text{O}$ (28).

Le sulfure de germanium donne avec la pipérazine le composé S_2Ge , $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$, SH_2 (29).

Récemment, on a pu préparer les composés azotés suivants, le nitrure N_4Ge_3 (30, 31); l'imidure $(\text{NH})_2\text{Ge}$ (32, 30); l'imidonitrure $\text{Ge}_2\text{N}_3\text{H}$ (30) et l'imide GeNH (33).

On a préparé les hydrures suivants GeH_4 , Ge_2H_6 , Ge_3H_8 , ainsi que l'hydruire solide $(\text{GeH})_n$ (34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44).

On connaît aussi les composés substitués : GeCl_3H (44 bis, 45, 46, 47, 48, 49); GeBr_3H (50); GeH_2Cl_2 , GeH_3Cl , GeH_2Br_2 et GeH_3Br (51).

Récemment, on a préparé les composés substitués mixtes GeFCl_3 , GeF_2Cl_2 , GeF_3Cl (52).

On connaît les oxychlorures Ge_2OCl_6 (53); GeOCl_2 (54).

Le germanium donne des combinaisons organo-métalliques du type $\begin{matrix} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{matrix} \text{Ce} \begin{matrix} \diagup \\ \text{R}'' \\ \diagdown \\ \text{R}''' \end{matrix}$, les quatre valences pouvant être

saturées par des radicaux alcooliques ou benzéniques, auxquels peuvent se substituer des halogènes (45, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62).

R. Schwarz et M. Lewinsohn (61) ont préparé le bromure

de phényl-éthyl isopropyl germanium : $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{Ge} \begin{array}{c} \diagup \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \text{Br} \end{array}$,
actif sur la lumière polarisée.

Mais il existe aussi des combinaisons organo-métalliques où le germanium paraît figurer avec les valences 3, 2 et 1.

Le triaryl et le monoaryl-germanium se polymérisent facilement pour donner naissance aux corps suivants :



Le diaryl de germanium est assez stable (62).

On connaît aussi les composés organiques suivants : CH_3GeOOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeOOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeOOH}$. Dans ces composés, le germanium est dissimulé.

But du présent travail.

Dans ce travail, j'ai essayé d'apporter une contribution à l'étude des propriétés chimiques du germanium.

L'idée qui m'a servi de guide au cours de ces recherches a été l'étude des analogies que peut présenter le germanium avec les autres éléments. J'ai tout d'abord cherché quels étaient les points communs existant entre la chimie du germanium et celles des corps occupant des cases voisines dans la classification périodique des éléments.

J'ai ainsi étudié les relations d'analogie du germanium avec les éléments voisins : arsenic, antimoine, carbone, silicium, zirconium, étain et plomb.

Un chapitre doit être réservé à l'étroite analogie qui existe entre la chimie du carbone et celle du germanium, étant donné qu'il semble que le germanium soit l'élément qui, chimiquement, se rapproche le plus du carbone.

L'expérience a prouvé, en outre, que certaines propriétés des composés du germanium le rapprochent d'éléments qui ne sont pas ses voisins dans la classification périodique, tels que : le bore, le fer, le phosphore, le tellure, le molybdène, le tantale, le bismuth et le cuivre.

Ainsi, il a été possible, d'une part, d'appliquer à la chimie du germanium les connaissances acquises par l'étude du carbone et des autres éléments précités ; d'autre part, de compléter par les résultats obtenus dans l'étude du germanium, la chimie des autres éléments, tels que le zirconium, le plomb, l'étain et le bore.

Ce mémoire comporte cinq parties :

Première partie. — Nouveau procédé d'extraction du germanium à partir de la germanite.

Réduction de sels germaniques par l'acide hypophosphoreux.

Nouvelle préparation du tétraiodure de germanium.

Obtention des anneaux de germanium.

Deuxième partie. — Préparation de quelques combinaisons de l'oxyde de germanium avec l'acide oxalique.

Préparation de germaniooxalates de quinine et de strychnine.

Troisième partie. — Propriétés des solutions du bioxyde de germanium.

L'existence de l'acide mannito-digermanique.

Titrimétrie du germanium.

Action des électrolytes forts sur les solutions du bioxyde de germanium.

Quatrième partie. — Etude par les spectres Raman des tétrahalogénures de germanium.

Préparation du germanochlorure de césium et des germanochlorures d'alcaloïdes.

Electrolyse du germano-chloroforme.

Action de la potasse ou de la soude sur l'acide germano-formique.

Méthode générale de préparation des trihalogénures d'alcoyle ou de phényle du germanium, de l'étain et du plomb.

Cinquième partie. — Historique et étude critique des théories concernant la chimie minérale et la chimie organique.

Sur quelques réactions mettant en évidence la fragilité des distinctions entre les théories de la chimie minérale et celles de la chimie organique.

PREMIÈRE PARTIE

NOUVEAU PROCÉDÉ D'EXTRACTION DU GERMANIUM DE LA GERMANITE

Le germanium est actuellement extrait de la germanite (germanosulfure de cuivre), minerai trouvé il y a quelques années à Tsumeb (Sud-Ouest-Africain). Des analyses faites par Pufahl (63), sur des échantillons très purs, ont donné jusqu'à 6 et 7 o/o de germanium. Mais le minerai brut ne contient que 4 à 5 o/o de métal. En plus du cuivre, du soufre et du germanium, cet auteur a trouvé et dosé les éléments suivants : fer, arsenic, zinc, molybdène, plomb, tungstène, titane, nickel, cobalt, cadmium, argent, or, vanadium, bismuth, sélénium, tellure et enfin gallium (0,2 à 0,3 o/o). Tout récemment, j'ai pu observer aussi la présence d'indium.

Les méthodes actuellement employées pour l'extraction du germanium sont les suivantes :

1° neutralisation d'une solution ammoniacale des sulfosels ;

2° distillation du chlorure ;

3° transformation en fluogermanate alcalin, et précipitation des impuretés à l'état de sulfure.

Les deux premières méthodes ne donnent que des résultats approchés ; la troisième est difficilement applicable à de grosses quantités de matière.

La méthode que j'ai employée repose sur les propriétés suivantes de l'oxyde de germanium :

1° L'oxyde de germanium est très peu soluble dans les acides sulfurique et azotique.

2° L'oxyde de germanium est très soluble dans le bioxalate d'ammonium. Il se forme un complexe où le germanium est dissimulé (1).

3° Le germanioxalate d'ammonium ainsi formé n'est pas décomposé par l'acide sulfhydrique, ce qui permet une séparation rapide et rigoureuse des métaux précipitables par ce réactif.

4° Le germanioxalate d'ammonium est décomposé à chaud par l'acide sulfurique concentré, qui laisse déposer l'oxyde de germanium.

Le minerai finement pulvérisé est attaqué par l'acide nitrique concentré. Après attaque complète, le résidu solide est traité par l'eau, qui dissout les sels formés et laisse l'oxyde de germanium, le soufre, le sulfate de plomb et une partie de l'arsenic, du molybdène, du tungstène, du fer. L'oxyde de germanium étant assez soluble dans l'eau (0,4 à 0,8 o/o) on doit maintenir une forte acidité et laver sans excès. Le mieux est de filtrer sur Buchner et de laver sur le filtre avec de l'eau contenant 10 o/o d'acide sulfurique.

La partie insoluble est traitée poids pour poids par un mélange en parties égales d'acide oxalique et d'oxalate d'ammonium, dissous à chaud dans le minimum d'eau. On fait bouillir pendant 24 heures. La dissolution de l'oxyde de germanium est ainsi à peu près totale et il se forme le sel d'ammonium de l'acide germanioxalique.

La liqueur oxalique est alors traitée par l'hydrogène sulfuré. Puis, après filtration des sulfures formés, on traite par le sulfure d'ammonium. Les métaux restant précipitent à l'état de sulfures, sauf le germanium qui reste en solution à l'état de complexe.

Enfin la solution oxalique, qui contient tout le germanium et un peu de molybdène et de tungstène, dont la précipitation n'est jamais totale, est traitée par l'acide sulfurique et

(1) Voir p. 18.

un peu d'acide nitrique. On chauffe jusqu'à apparition de fumées blanches. La précipitation de l'oxyde de germanium est pratiquement totale. On décante l'acide sulfurique, qui contient les dernières impuretés. On lave avec de l'eau légèrement ammoniacale, on sèche et on calcine. L'ammoniaque enlève les dernières traces de molybdène et de tungstène.

Dans les eaux de lavage du traitement, avec la quasi totalité du cuivre et du fer, se trouve tout le gallium, l'indium et un peu de germanium. La récupération de cette faible quantité se fait facilement, au cours de l'extraction du gallium.

On obtient en définitive de l'oxyde de germanium spectroscopiquement pur.

Préparations d'oxyde germaneux et de certains de ses sels.

Depuis la découverte du germanium, toutes les tentatives faites en vue d'obtenir l'oxyde germaneux, l'hydrate correspondant et les sels germaneux n'ont donné que des résultats peu satisfaisants. Winkler et les autres auteurs n'ont pu obtenir que des mélanges d'hydroxydes germaneux et germaniques par action de la soude sur un mélange de tétrachlorure de germanium (30 0,0) et de germanochloroforme (70 0/0). Les deux méthodes suivantes sont directes et d'une application commode J. Bardet et A. Tchakirian (64)).

I. — Réduction des sels germaniques par le zinc et l'acide sulfurique.

Elle se fait facilement lorsque la solution contient 25 0/0 d'acide. Il se forme alors des flocons très volumineux d'oxyde germaneux OGe , de couleur brun foncé, qui viennent surnager, en même temps que se dégage de l'hydrure de germanium reconnaissable à son odeur d'ail. L'oxyde

obtenu, filtré et séché rapidement, est parfaitement stable à la température ordinaire ; la sensibilité de cette réaction est extrême et permet de déceler 0 mg. 1 de germanium dans 1 cm³.

II. — *Réduction de sels germaniques
par l'acide hypophosphoreux en solution chlorhydrique.*

Le bioxyde de germanium est dissous dans une solution de soude ; on ajoute de l'acide ClH en quantité nécessaire pour rendre la solution franchement acide (3N) puis de l'acide hypophosphoreux. On chauffe. La réaction doit être poursuivie jusqu'à réduction complète. Elle est totale à 100° en deux heures. On considère qu'elle est terminée lorsque la liqueur additionnée d'acide sulfhydrique, ne donne plus de précipité blanc de bisulfure de germanium. On sépare alors l'hydrate par l'ammoniaque.

Propriétés de l'oxyde et de sels germaneux. — L'hydrate de protoxyde de germanium (HO)²Ge se présente sous forme d'un précipité rouge orangé. Chauffé dans un courant d'acide carbonique, il se déshydrate et se transforme en protoxyde OGe qui est brun foncé ; il est également déshydraté par l'acide sulfurique concentré. Il se dissout facilement dans les acides chlorhydrique et bromhydrique. L'acide iodhydrique le transforme en un iodure rouge insoluble dans l'eau.

Tous ces sels précipitent totalement de leurs solutions, lorsqu'elles sont peu acides, par l'acide sulfhydrique, en donnant du sulfure SGe, de couleur rouge orangé foncé.

Le sulfure germaneux est soluble dans l'acide chlorhydrique concentré. Le sulfure acide d'ammonium le dissout en formant le thiogermanate.

L'acide nitrique, l'eau oxygénée, et en général tous les oxydants transforment le protoxyde en bioxyde.

L'hydroxyde germaneux de formule (HO)₂Ge peut, comme

on le verra ⁽¹⁾ être considéré comme étant de l'acide germanoformique (HGeOOH). Sa solubilité est de l'ordre de 1.8000. Un procédé commode d'obtention d'une solution d'hydroxyde germaneux consiste à décomposer par une solution de soude à 10 o/o un mélange de Cl_2Ge et ClH . Le précipité d'hydroxyde germaneux formé est lavé avec de l'eau bouillie, jusqu'à réaction acide du filtrat au tournesol. A ce moment, la soude est entièrement éliminée et l'hydroxyde germaneux devient soluble en donnant une solution jaune.

D'après les mesures de conductibilité effectuées par A. Hantzsch (65), cette solution se comporte comme un acide faible, plus fort cependant que les hydroxydes stanneux et plombiques. Avec la soude, on obtient une solution rouge cerise avec formation de germanoformiate de sodium qui s'oxyde à l'air et donne du germanate de sodium.

III. — *Tartrate germaneux.*

L'hydroxyde germaneux ne se dissout pas dans l'acide tartrique, mais on peut obtenir une solution tartrique en traitant le chlorure germaneux en solution faiblement chlorhydrique par le tartrate de sodium. On obtient alors une solution limpide, où le germanium est dissimulé. Il devient impossible de précipiter instantanément le germanium de cette solution par l'ammoniaque ou l'acide sulfhydrique en solution chlorhydrique. Pour obtenir un précipité d'hydroxyde ou de sulfure germaneux, il faut laisser les réactifs quelques jours en contact. Ces faits laissent prévoir l'existence en solution d'un complexe germanotartrique. A un atome de germanium bivalent correspondent environ deux molécules d'acide tartrique.

(1) Voir p. 50.

Sur l'existence possible d'oxydes inférieurs du germanium.

Au cours de la réduction des sels germaniques par l'acide hypophosphoreux, en vue d'obtenir les sels germaneux, j'ai pu observer qu'il suffisait d'apporter un changement dans les conditions de la réaction pour que le phénomène prenne une autre allure.

J'ai ainsi constaté que par chauffage à 95° d'une solution contenant 5 ou 6 o/o d'oxyde O_2Ge , 10 o/o d'acide hypophosphoreux et 2-3 o/o seulement d'acide ClH , la majeure partie du germanium se dépose en deux ou trois jours sous forme d'un précipité noir pulvérulent. Une petite quantité se dépose sur les parois du ballon, donnant un miroir rouge gris par transparence, qui ne peut être détaché que par agitation avec des billes de verre.

Le reste du germanium se trouve en solution sous une forme plus ou moins réduite.

Comme nous le verrons par la suite, l'analyse chimique et l'étude par les rayons X du précipité noir et du miroir, effectués sur plusieurs échantillons, n'ont pas tranché la question de savoir s'ils sont constitués par des oxydes inférieurs au monoxyde de germanium, analogue au silicone (OSi_2 , H_2O), ou bien par un mélange d'oxydes inférieurs au monoxyde de germanium et de germanium métal.

Dans le cas où la réduction a été opérée en présence d'acide chlorhydrique concentré (3N), on peut supposer que les oxydes inférieurs, ainsi formés, restent en solution à l'état de sous-chlorures, grâce à l'excès d'acide présent.

Dans ce cas, en effet, si la solution est traitée par de l'ammoniaque, la précipitation de l'hydroxyde germaneux est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. Le dégagement d'hydrogène semble indiquer que l'hydroxyde germaneux fraîchement précipité, contient des hydroxydes inférieurs,

qui, par suite de leur instabilité, s'oxydent et s'arrêtent au stade de valence deux.

Propriétés. — La poudre noire et le miroir, à l'état humide s'oxydent facilement à l'air. L'acide nitrique et l'eau oxygénée en solution ammoniacale, les oxydent instantanément, et les transforment en bioxyde O_2Ge .

L'analyse de ces deux substances effectuée par les différentes méthodes ci-dessous mentionnées, nous a donné les résultats suivants.

Analyse. — La poudre noire et le miroir, après avoir été isolés par filtration, sont lavés rapidement avec de l'eau bouillie aiguisée par de l'acide chlorhydrique et ensuite par de l'eau bouillie seule.

Ils sont ensuite maintenus à 180° jusqu'à poids constant.

Oxydation par l'acide nitrique. — Les divers échantillons sont oxydés par de l'acide nitrique dilué, puis ils sont calcinés. Les rapports entre le poids des substances oxydées et non oxydées varient entre 1,34 et 1,29, ce qui correspond à un pourcentage d'oxygène de 6,85 à 9,94 et aux formules chimiques OGe_2 et OGe_3 .

Action de la soude caustique. — Traités à chaud par une solution de soude caustique à 50 o/o, il y a formation de germanate de sodium avec libération d'une certaine quantité d'hydrogène. Le volume d'hydrogène libéré est d'autant plus grand que la substance présente une réduction plus avancée.

Cette opération nous donne les mêmes pourcentages d'oxygène que la précédente.

Action du chlorure mercurique et étude aux rayons X. — Si, on fait réagir vers 100° - 120° la poudre noire sur du chlorure mercurique, le rendement en Cl_4Ge n'est que 85 à 95 o/o du poids de la poudre. On sait que si on fait réagir le chlorure mercurique sur du germanium métal, le rendement en Cl_4Ge est pratiquement théorique.

La poudre noire ne peut donc pas être considérée comme du germanium métal pur. Il reste à déterminer s'il s'agit

d'un mélange de germanium et d'oxyde OGe ou si l'on doit admettre l'existence d'un oxyde inférieur. L'examen aux rayons X ne nous a donné que le diagramme du germanium métal.

Ceci ne tranche pas définitivement la question. Le pourcentage de l'oxyde inférieur n'est peut-être pas suffisant pour faire apparaître son diagramme propre. L'identité du diagramme de l'oxyde inférieur avec celui du germanium métal pourrait aussi être envisagée.

Une difficulté analogue se présente dans l'interprétation des diagrammes de rayons X de O_2Ge et de OGe . Ces deux corps nous ont donné les mêmes spectres de diffraction.

Il convient de signaler que la poudre noire de même que OGe fraîchement préparé, sont amorphes ; ils ne donnent pas de raies de diffraction. Pour obtenir des diagrammes, il est nécessaire de chauffer préalablement les produits 24 heures à 250° dans une atmosphère d'azote.

Nous avons pris la précaution de vérifier que nous avions bien toujours affaire à l'oxyde germaneux, en oxydant quantitativement en oxyde germanique.

Les spectres de Röntgen de ces différentes substances ont été obtenus avec le rayonnement K du cuivre.

En résumé, il nous a été impossible de déterminer la composition exacte de la poudre, l'étude faite à l'aide des rayons X ne permettant pas plus que l'étude des propriétés chimiques, de trancher définitivement la question. Il apparaît toutefois que le ou les sous-oxydes, dont l'existence est probable, possèdent des propriétés très voisines de celles du germanium.

Je remercie M. M. Mathieu qui a bien voulu se charger de l'exécution des spectres de rayons X et m'aider dans leur interprétation.

Tetraiodure de germanium.

Habituellement, on prépare le tétraiodure de germanium par combinaison directe du germanium avec la vapeur d'iode vers 212°. Nous avons réussi (J. Bardet et A. Tchakirian (66)) à l'obtenir, par action directe d'une solution aqueuse d'acide iodhydrique sur l'oxyde O_2Ge .

Le mélange d'oxyde O_2Ge et d'acide iodhydrique, couvert par un verre de montre, est chauffé deux ou trois heures au bain-marie, l'excès d'acide est ensuite chassé. Pour séparer le tétraiodure de l'oxyde O_2Ge non attaqué, on épuise le résidu par le chloroforme ou par le sulfure de carbone. La solubilité du tétraiodure de germanium dans le chloroforme à 22° est environ de 8 o/o. A la température d'ébullition du chloroforme, elle est environ de 50 o/o.

Formation de l'anneau de germanium.

L'un des caractères les plus sensibles du germaniure d'hydrogène GeH_4 (germane) est sa décomposition par la chaleur avec mise en liberté de germanium. En appliquant la méthode classique de Marsh, sa présence s'observe facilement même pour des teneurs faibles.

Anderson (35) a pu obtenir un anneau de germanium avec une quantité $6 \cdot 10^{-5}$ g. de bioxyde.

Le germanium provenant de la décomposition de son hydruure se dépose immédiatement après la partie chauffée du tube. Ce métal étant moins volatil que l'antimoine et l'arsenic, on peut obtenir la formation de l'anneau à une température voisine de 360°, ce qui rend inutile de refroidir le tube par un courant d'eau froide.

En vue d'observer les régions où se déposent les anneaux formés par la décomposition du germaniure, de l'antimoniure et de l'arséniure d'hydrogène, j'ai mis dans l'appareil de Marsh des quantités convenables de sels de germanium,

d'antimoine et d'arsenic. Dans ces conditions, les anneaux se forment dans le tube dans l'ordre suivant, en allant de la partie chaude vers la partie froide, germanium, antimoine, arsenic.

Les aspects de ces trois anneaux sont différents : l'anneau de germanium est argenté par réflexion et rouge par transparence, celui d'antimoine bleuâtre, tandis que celui d'arsenic est brun noir.

Le germaniure d'hydrogène est plus stable que l'antimoniure et l'arséniure d'hydrogène. Il se décompose à 360° tandis que l'antimoniure se décompose à 20° et l'arséniure à 230° .

Si on chauffe le germaniure d'hydrogène à une température supérieure à 360° , l'hydrure se décompose plus brutalement et une partie du germanium se dépose, en couche très mince, dans toute la partie du tube chauffé. Une autre partie se condense, immédiatement après, dans la partie froide du tube sous forme de petits cristaux.

Cette méthode, qui pourrait être envisagée pour le dosage du germanium, a l'inconvénient de donner des anneaux d'épaisseurs variables. La mesure de la longueur de l'anneau ne peut donc pas, comme dans le cas de l'arsenic, permettre un dosage quantitatif.

Avec 0 mg. 3 de germanium, on obtient un anneau de 3 mm. 5 et avec 0 mg. 6, 5 mm. ⁽¹⁾.

(1) Après la rédaction de cette thèse, nous avons eu connaissance d'un travail de W. Aitkenhead et A. Middleton (67). Ces auteurs éliminent les causes d'erreurs, dues à la formation de OGe au cours de la réduction par le zinc, en opérant celle-ci en solution chlorhydrique concentré. Ils évitent les irrégularités d'épaisseur des anneaux en s'astreignant à ne jamais opérer sur des prises contenant plus de 0 mg. 1 de germanium.

DEUXIÈME PARTIE

SUR QUELQUES COMBINAISONS DE L'OXYDE GERMANIQUE ET DE L'ACIDE OXALIQUE

Par analogie avec l'étain, qui fournit avec l'acide oxalique un complexe, connu sous le nom d'acide stanni-oxalique, nous avons cherché à préparer un complexe correspondant pour le germanium [J. Bardet et A. Tchakirian (68)].

En effet, si on traite à chaud par de l'acide oxalique l'oxyde germanique en excès, on constate que l'oxyde se dissout partiellement. La solution obtenue est filtrée à froid, puis concentrée le plus possible. L'oxyde de germanium, primitivement dissous dans la solution diluée et non combiné à l'acide oxalique, précipite par refroidissement.

L'oxyde O_2Ge étant soluble dans l'eau à la concentration de 6 à 8 o/oo, la solution filtrée doit être aussi concentrée que possible, de façon à éliminer la plus grande partie de l'excès de O_2Ge non combiné.

On a déterminé sur plusieurs échantillons le rapport entre l'acide oxalique et le germanium. Ce rapport est resté constamment voisin de un tiers. C'est-à-dire qu'un atome de germanium correspond à trois molécules d'acide oxalique, d'où la formule qui paraît convenir : $[Ge (C_2O_4)_3 H_2]$. Nous avons donné à ce corps le nom d'acide germani-oxalique. Nous n'avons pas pu l'isoler à l'état cristallisé. Toutefois, comme on le verra ci-dessous, nous avons pu préparer certains de ses sels.

Par concentration de la solution d'acide germani-oxalique, on obtient un liquide sirupeux incristallisable. L'addition

d'alcool et d'éther à la solution ne provoque pas de précipitation, mais au bout de quelques heures, il se produit une décomposition avec apparition d'un dépôt d'oxyde. L'acide oxalique reste en solution.

En solution acétique, tout l'acide oxalique précipite par l'acétate de calcium.

Toutefois, l'oxyde de germanium et l'acide oxalique sont partiellement dissimulés dans ce composé. En effet, si l'on ajoute à la liqueur une solution titrée de soude, on n'arrive à neutraliser approximativement que les trois quarts de l'acide oxalique. L'addition de mannite permet la neutralisation ultérieure et seulement partielle de l'acide germanique.

De même, si l'on ajoute à la solution du composé germani-oxalique un mélange $\text{IK} + \text{IO}_3\text{K}$, la quantité d'iode mise en liberté est toujours en déficit par rapport à l'acide oxalique. Même après 24 heures, la réaction n'est pas complète, tandis qu'avec l'acide oxalique seul, elle est immédiate.

L'oxyde de germanium est beaucoup plus soluble dans le bioxalate d'ammonium que dans l'acide oxalique.

Après quelques séries de cristallisations de la solution de bioxalate, on obtient dans les fractions de queue, un liquide sirupeux incristallisable.

Le complexe ainsi formé présente une grande stabilité vis-à-vis des réactifs; comme l'acide stanni-oxalique, il n'est pas décomposé par l'acide sulfhydrique, et l'acide sulfurique ne le décompose qu'à haute température en laissant déposer de l'oxyde O_2Ge .

La stabilité de ce corps vis-à-vis de l'acide sulfhydrique permet une séparation facile des éléments précipitables par ce réactif.

Comme il a été indiqué précédemment, nous avons utilisé cette dissimulation du germanium dans le bioxalate d'ammonium, pour l'extraction du germanium de la germanite ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Voir p. 7.

Les germanioxalates de quinine et de strychnine.

Récemment, j'ai cherché (69) à isoler quelques composés confirmant la formule $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot \text{H}_2$, et j'ai préparé les sels de quinine et de strychnine de formules respectives $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, quinine H_2 (alcaloïde bibasique); $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, 2 strychnine H_2 (alcaloïde monobasique). Ces sels sont solubles dans un excès d'acide oxalique.

Préparation du germanioxalate de quinine. — On mélange à froid la solution d'acide germanioxalique avec une solution concentrée d'oxalate de quinine. Le sel précipite immédiatement, on le sépare par filtration, on le sèche dans le vide, puis à l'étuve à 120° jusqu'à poids constant. Le séchage dans le vide est indispensable; sinon le sel se décompose dans son eau de cristallisation.

Propriétés. — Le germanioxalate de quinine se présente sous forme d'une poudre blanche, très hygroscopique. La solubilité dans l'eau est d'environ 0,7 o/o à la température ordinaire. A chaud, il s'hydrolyse avec dépôt de quinine. Les solutions sont fluorescentes.

Préparation du germanioxalate de strychnine. — On mélange à chaud la solution d'acide germanioxalique avec une solution bouillante d'oxalate de strychnine. La solution laisse déposer le sel par refroidissement. Après filtration, on sèche directement à l'étuve à 120° jusqu'à poids constant.

Propriétés. — Le germanioxalate de strychnine est une poudre blanche, microcristalline et très hygroscopique. La solubilité dans l'eau est d'environ 0,5 o/o. Les solutions résistent à l'hydrolyse, même à l'ébullition.

J'ai pu constater aussi que, vis-à-vis de ces mêmes alcaloïdes, la solution d'oxyde O_2Zr dans l'acide oxalique se conduisait avec les oxalates de quinine et de strychnine, de façon analogue à la solution d'oxyde O_2Ge dans l'acide oxalique (69).

Il y a là encore formation de sels que j'ai pu isoler et aux-

quels l'analyse a permis d'attribuer les formules suivantes : $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$, 2 quinine 2H_2 ; $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$, 4 strychnine 2H_2 .

Ces formules sont analogues à celles des composés correspondants du germanium, avec cette différence que le zirconium a la coordinence huit, alors que le germanium a la coordinence six.

Méthode d'analyse chimique. — Le germanium est pesé à l'état de bioxyde O_2Ge , obtenu par calcination du composé.

L'alcaloïde et l'acide oxalique sont déterminés sur une même prise d'essai; on traite par la soude à 10 o/o jusqu'à réaction franchement alcaline et on extrait au chloroforme l'alcaloïde ainsi libéré, qu'on détermine par pesée après évaporation à sec et séchage à 125° . L'acide oxalique est dosé dans la solution aqueuse. On le précipite à l'état d'oxalate de calcium par le chlorure de calcium en solution acétique à l'ébullition (le germanium ne précipite pas dans ces conditions). On déduit la quantité d'acide oxalique du poids de l'oxyde de calcium, obtenu par calcination de l'oxalate.

Analyse. — Sel de quinine :

Trouvé o/o : Ge, 10,4 ; quinine, 48,5 ; C_2O_4 , 39,5.

Calculé o/o : Ge, 10,9 ; quinine, 48,9 ; C_2O_4 , 39,8.

Sel de strychnine :

Trouvé o/o : Ge, 7,0 ; strychnine, 66,0 ; C_2O_4 , 26,2.

Calculé o/o : Ge, 7,2 ; strychnine, 66,3 ; C_2O_4 , 26,2.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DE LA MANNITE ET DES ÉLECTROLYTES FORTS SUR LES SOLUTIONS AQUEUSES D'OXYDE DE GERMANIUM. DOSAGE DU GERMANIUM

J'ai constaté (70, 71) que la solubilité de l'oxyde O_2Ge dans l'eau est de 6 à 8 o/oo. En faisant bouillir l'oxyde dans l'eau, on obtient une solution faiblement acide ($pH = 6,8$) qui laisse déposer après 5 ou 6 mois une partie de l'oxyde dissous. Les solutions contenant 4 o/oo d'oxyde O_2Ge sont stables.

Si on ajoute graduellement une solution de soude caustique à une solution concentrée d'oxyde O_2Ge , dissous en présence d'acide ClH , il précipite vers $pH = 5,8$, de l'hydroxyde germanique, qui se redissout vers $pH = 7,8$ avec formation de germanate de sodium.

Les sels alcalins de l'acide germanique sont facilement hydrolysés.

J'ai observé que la mannite ainsi que divers sucres augmentent la solubilité de l'oxyde O_2Ge , et il suffit de chauffer à 100° , pour obtenir assez rapidement une solution parfaitement stable contenant 10 o/oo d'oxyde. Pour 10 g. d'oxyde O_2Ge , il faut 20 g. de mannite environ. Des solutions préparées ainsi n'ont laissé déposer aucun précipité même après 6 ans.

J'ai utilisé les propriétés particulières, que présente une solution d'oxyde germanique en présence de mannite, pour doser le germanium par les méthodes acidimétrique et iodométrique.

Acidimétrie de l'acide germanique.

Par addition d'une solution titrée de soude à une solution de bioxyde de germanium, j'ai pu observer (70, 71), soit en solution aqueuse, soit en présence de corps organiques à fonctions alcooliques multiples, ou d'électrolytes forts, des phénomènes analogues à ceux que présente l'acide borique dans les mêmes conditions.

La quantité de soude qui neutralise une solution aqueuse d'oxyde O_2Ge est de deux molécules $HONa$ pour 5 molécules O_2Ge , la phtaléine du phénol servant d'indicateur. Mais le virage n'est pas très net.

Si, dans la solution aqueuse d'oxyde germanique, on ajoute un composé organique à fonction alcoolique multiple, tel que la mannite, la glycérine, le glucose, la liqueur donne les réactions d'un acide fort. Le virage est très net. Dans ce cas (comme nous le verrons ci-dessous) il y a formation d'un complexe organo-germanique, tel qu'à un atome de germanium corresponde une molécule de soude (acide mannito-digermanique dans le cas de la mannite).

Le titrage alcalimétrique des solutions aqueuses d'oxyde O_2Ge , seul ou en présence de mannite ne nous permet pas de supposer que son hydrate admet la formule GeO_3H_2 . Dans le cas d'une solution aqueuse d'oxyde de germanium seul, le nombre d'ions (H^+) neutralisables par les alcalis se concilie avec une formule telle que $[Ge_5O_{11}]H_2$, corps analogue à l'acide métastannique $[Sn_5O_{11}]H_2$, et dont l'existence est rendue très probable par celle du sel de sodium décrit par J. M. Van Bemmelen (13) et A. Hantzsch (72) ainsi que, par Schwarz (73), qui a isolé l'acide, en déshydratant sur l'acide sulfurique le produit d'hydrolyse du tétrachlorure de germanium.

L'addition de la mannite à la solution aqueuse, provoque une dégradation de l'association moléculaire de l'acide pentagermanique, puisque, dans ce cas, à un atome de germa-

niun correspond une molécule de soude, ce qui rend vraisemblable une constitution telle que $[\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{M})_n] \text{H}_2$, forme dans laquelle M représente la mannite et n un exposant au moins égal à 2.

Iodométrie.

On peut également doser le germanium par iodométrie, en utilisant la propriété que possède la combinaison de mannite et d'acide germanique de libérer de l'iode du mélange $\text{IK} + \text{IO}_3\text{K}$, de telle sorte qu'à un atome de germanium correspond un atome d'iode [A. Tchakirian (70, 71)]. La réaction est terminée en 3 heures. On titre l'iode libéré à l'hypo-sulfite de sodium. La libération d'iode est mise en évidence en appliquant la réaction de Dushman (74) pour les acides forts. On peut admettre que la réaction est la suivante :



Cette méthode permet aussi de doser l'acide germanique en présence des acides forts. On élimine l'acide fort par le mélange $\text{IK} + \text{IO}_3\text{K}$, on décolore exactement la solution iodée par l'hypo-sulfite (cette opération peut servir au dosage de l'acide fort). Dans ce cas, l'acide germanique seul, est pratiquement sans action sur le mélange $\text{IK} + \text{IO}_3\text{K}$. On ajoute ensuite la mannite ; l'acide mannito-digermanique agit à son tour sur le mélange $\text{IK} + \text{IO}_3\text{K}$ en libérant de l'iode ; après 3 heures, on titre à l'hypo-sulfite de sodium.

Précision : les résultats obtenus par ces deux méthodes ont une précision de l'ordre du centième.

Propriétés de l'acide mannito-digermanique.

L'acide mannito-digermanique est un acide fort, analogue à l'acide mannito-borique. Il libère l'iode du mélange $\text{IK} + \text{IO}_3\text{K}$ en 3 heures, alors que l'acide mannito-bori-

que exerce la même action en une demi-heure [A. Tchakirian (70)].

L'acide mannito-borique se comporte donc comme un acide plus fort que l'acide mannito-digermanique.

La solution de l'acide mannito-digermanique présente environ un $pH = 4,0$, alors que le pH de la solution aqueuse de l'oxyde O_2Ge est environ de 6,8 (6 g. O_2Ge 0/00, c'est-à-dire N/15).

Cette particularité a été utilisée récemment par Poluektof (75) pour la microchimie du germanium, comme l'a fait Hahn (76) pour le bore.

Le pH de la solution aqueuse de l'acide borique est environ de 6,2, tandis que celui de l'acide mannito-borique est de 3,5 (12 g. $4 BO_3H_3$ par litre, N/5).

L'acide germanique est un acide plus faible que l'acide carbonique, la solution aqueuse de germanate de sodium se décompose sous l'action de l'acide carbonique et laisse déposer de l'hydroxyde germanique, mais la solution additionnée de mannite présente une stabilité parfaite vis-à-vis de ce même réactif.

L'acide mannito-digermanique décompose à l'ébullition les carbonates alcalins et alcalino-terreux, ceux de cuivre, de plomb et de quinine et donne les sels correspondants.

Cet acide présente manifestement les caractères d'un complexe, l'addition d'ammoniaque à sa solution ne détermine pas la précipitation d'hydroxyde de germanium.

On sait qu'en traitant une solution d'oxyde de germanium par une solution de chlorure de magnésium, on obtient, en présence d'ammoniaque, un précipité de GeO_4Mg_2 . Cette réaction quantitative peut servir au dosage gravimétrique du germanium (77). En présence de mannite, cette réaction n'est jamais totale, par suite de la dissimulation du germanium.

L'acide mannito-digermanique en solution aqueuse n'agit

pas sur la lumière polarisée, mais son sel de sodium est dextrogyre.

Ces propriétés mettent en relief le degré de dissimulation des ions germanique dans le complexe mannito-digermanique.

Ce résultat généralise ce que l'on sait de la façon dont se comporte l'acide borique dans des conditions analogues (78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88).

L'acide mannito-borique doit admettre la formule $[\text{BO}_2(\text{M})_n]\text{H}$.

Cet acide, comme l'acide mannito-digermanique, a la propriété de décomposer les carbonates les plus divers. En effet, Ch. W. Bauer (88) prépare le glycéro-métaborate de sodium en faisant réagir l'acide glycéro-métaborique sur le carbonate de sodium.

La formation de tels complexes est, en effet, un phénomène très général concernant les hydroxydes et les acides les plus divers : acide mannito-molybdique (89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 96 *bis*) ; acide mannito-bismuthique (97) ; acide mannito-arsénique (98) ; acide mannito-tellurique (99) ; acide mannito-niobique (100, 101) ; acide mannito-tantalique (101) ; acide mannito-phényl borique (102) ; acide mannito-zirconique [A. Tchakirian (71) et Mlle Falinski (103)] ; acides mannito-nickellique, cuprique, plombique et ferrique [A. Tchakirian (71)].

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par V. Urbain (104) qui a observé, en 1876, que l'addition de sucre, de gomme arabique ou d'albumine retarde la décomposition du bicarbonate de sodium en solution, ce qui est une confirmation de la formation d'un complexe carbonique.

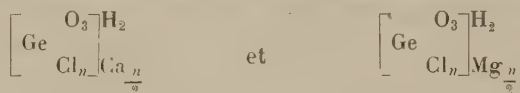
Complexes minéraux germaniques acides.

J'ai observé que, si (69) on substitue à la mannite des chlorures, des sulfates ou des nitrates alcalins ou alcalino-terreux, la solution d'oxyde de germanium donne encore les

réactions d'un acide fort, accompagnée d'un abaissement du pH.

On peut supposer qu'ici aussi, il y a formation de complexes; complexes minéraux germaniques acides.

Ce résultat est très net, si les solutions sont très concentrées en chlorure de calcium ou de magnésium (25 à 30 o/o). La liqueur est neutralisée lorsqu'on y ajoute deux molécules de soude pour un atome de germanium. Ce qui nous amène à admettre l'existence des orthochlorogermanates complexes :



n étant encore indéterminé.

L'acide borique ayant un comportement semblable, vis-à-vis des mêmes sels (105, 106) on peut conclure qu'il forme des complexes du même genre.



La réaction iodométrique signalée plus haut dans le cas de la mannite se produit encore dans ce cas. Avec les complexes minéraux germanique et borique acides, la réaction se termine en 18 heures, en employant comme électrolyte le chlorure de calcium, à la concentration de 30 o/o. Avec les autres sels, on n'obtient que des résultats faibles.

Il est logique d'étendre la même représentation aux cas des autres acides minéraux, tels que : acide phosphorique (107, 108, 109, 110); acide arsénique (111); ainsi que pour le cas des acides organiques, tartrique, citrique et malique (112) qui, acides faibles en l'absence d'électrolytes forts, deviennent acides forts en présence des sels de calcium, de magnésium, etc.

C'est en vue d'étendre le champ de ces analogies aux acides phosphorique et arsénique que j'ai entrepris parallèle-

ment à celles des acides germanique et borique une étude systématique de leurs solutions en présence des électrolytes forts. Les résultats de ces expériences seront publiés par ailleurs.

J'ai observé d'une façon générale, que les variations des acidités totale et ionique (réelle) des acides présents, ainsi que le temps nécessaire pour atteindre le terme de la réaction par neutralisation avec une solution de soude, dépendent de la température, des concentrations des sels acides et des électrolytes forts, de la nature des cations et des anions de ces derniers et de la façon dont on conduit la neutralisation.

Partie expérimentale.

En vue d'éliminer les causes d'erreur que l'on peut commettre facilement dans ces titrages extrêmement délicats, j'ai toujours opéré dans les mêmes conditions, en employant des solutions d'acides et d'électrolytes forts isoalcalines. J'ai utilisé comme indicateur la phénol-phtaléine.

Le mode opératoire est le suivant : on mélange dans un flacon bouché à l'émeri de 50 cm³, 5 ou 10 cm³ de la solution d'acide germanique, neutralisée en présence de la phtaléine, et 10 cm³ de l'électrolyte fort à 50 o/o, également neutralisé, soit par l'hydroxyde du cation correspondant, soit par l'acide de l'anion.

Après le mélange des deux solutions isoalcalines, on observe immédiatement une augmentation de l'acidité totale, ainsi qu'un abaissement de pH ⁽¹⁾.

(1) Alors qu'une dilution égale de la solution d'électrolyte fort par l'eau distillée ne provoque qu'un changement pratiquement négligeable. D'autre part, la variation du pH par augmentation de la force ionique, due à l'addition d'un sel neutre, est en sens inverse de l'effet dont il est question. On s'assure auparavant de la pureté des flacons par une goutte de phtaléine qui doit rester incolore et virer ensuite par une goutte d'une solution très diluée de soude caustique.

Une fois le mélange effectué, on ajoute une solution de soude caustique décinormale jusqu'au virage de l'indicateur ; on bouche le flacon, en vue d'empêcher l'action de l'acide carbonique de l'air, et on attend jusqu'à la décoloration de l'indicateur.

En effet, la réaction ne s'arrête pas à ce stade ; après deux heures, le mélange redevient acide, et on neutralise par additions successives de soude caustique jusqu'à l'obtention d'une neutralisation à peu près définitive.

On observe que les quantités de soude ajoutées sont de plus en plus faibles, c'est-à-dire que la réaction tend asymptotiquement vers sa limite.

J'ai considéré la réaction comme terminée, lorsque l'acidité totale du mélange ne subissait plus de changement appréciable après trois ou quatre jours d'attente.

J'ai noté, dans deux flacons séparés, les quantités successives de soude additionnées pour deux séries d'expériences, l'une à froid (température 20°), l'autre à chaud (température 65°).

Un tableau séparé donne pour l'acide germanique neutralisé par la soude les valeurs du pH , mesurée aussitôt après l'addition de l'électrolyte fort.

Les déterminations colorimétriques des concentrations des ions (H^+) ont été contrôlées par des mesures électrométriques. Mais, avec cette dernière méthode, l'équilibre n'a pu, dans certains cas, être atteint qu'après quelques heures.

Les divergences que l'on peut constater entre les valeurs de pH déterminées colorimétriquement et celles déterminées électrométriquement semblent dues à l'évolution que subissent les solutions (dans le cas des mesures électrométriques) et, ensuite, à la formation des précipités présentant des acidités plus fortes que les solutions (phénomène observé par colorimétrie) et qui modifient ainsi l'électrode à hydrogène.

Neutralisation à froid d'une solution de pentagermanate de sodium en présence d'électrolytes forts.

Nombre de cm³ d'une solution de soude (0 g. 00425 NaOH au cm³) successivement ajoutés à 0 g. 030 de O₂Ge (5 cm³ d'une solution à 0 g. 0060 d'oxyde au cm³) en présence de 10 cm³ d'une solution d'électrolyte fort.

Electrolytes forts. Concentration o/o.	CLi 50	NO ₃ Li 50	CLNa 30	CLK 30	Cl ₂ Mg 50	(NO ₃) ₂ Mg 50	SO ₄ Mg 50	Cl ₂ Ca 50	(NO ₃) ₂ Ca 50	Cl ₂ Sr 50	Cl ₂ Ba 32	Mannite 2 g. eau 10 cm ³	A blanc eau 10 cm ³
Avant addition de l'électrolyte fort. Formation du pentagermanate de sodium													
Sitôt addition de l'électrolyte fort.	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Après 15 minutes.	0,3	0,2	0,2	0,0	0,3	0,7	0,0	1,5	2,2	0,7	0,7	2,0	0,0
» 30 minutes.	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	1,8	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0
» 2 heures.	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,05
» 1 jour.	0,2	0,2	0,1	0,2	1,0	1,6	0,7	0,0	0,0	0,4	0,2	0,05	0,0
» 2 jours.	0,2	0,2	0,1	0,0	1,0	1,0	0,6	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0
» 3 jours.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,0	0,2	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,05
» 4 jours.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
» 5 jours.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
» 6 jours.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Total des cm ³ de HONa ajoutés jusqu'à la fin de la réaction (122 heures).	1,9	1,4	1,4	1,1	5,8 ⁽¹⁾	5,7 ⁽¹⁾	3,3 ⁽¹⁾	5,7 ⁽²⁾	5,6 ⁽²⁾	2,9 ⁽¹⁾	1,7 ⁽¹⁾	2,8	0,8

⁽¹⁾ Précipitation.

⁽²⁾ Formation de gel.

Neutralisation à 65° C. d'une solution de pentagermanate de sodium en présence d'électrolytes forts.

Nombre de cm³ d'une solution de soude (0,00425 NaOH au cm³) successivement ajoutés à 0 g. 030 de O₂Ge
(5 cm³ d'une solution à 0 g. 0060 d'oxyde au cm³) en présence de 10 cm³ d'une solution d'électrolyte fort.

Electrolytes forts . Concentration 0,0 .	CLi 50	NO ₃ Li 50	CLNa 30	CHK 30	Cl ₂ Mg 50	(NO ₃) ₂ Mg 50	SO ₄ Mg 50	Cl ₂ Ca 50	(NO ₃) ₂ Ca 50	Cl ₂ Sr 50	Cl ₂ Ba 33	Mannite 2 g. eau 10 cm ³	A blanc eau 10 cm ³
A froid, avant ad- dition de l'élec- trolyte fort. For- mation du penta- germanate de sodium.	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
A chaud, sitôt ad- dition de l'élec- trolyte fort . . .	0,7	Hydrolyse	Hydrolyse	Hydrolyse	6,0	5,2	2,5	Hydro- lyse	0,8	0,6	0,4	2,0	Hydro- lyse
Après 1 heure . .	0,0				1,5	1,7	3,5		0,0	0,1	0,2	0,0	
Après 2 heures . .	0,0				0,0	0,4	0,6		0,0	0,0	0,0	0,0	
	1,4	—	—	—	8,2	8,0	7,3	—	1,5	1,4	1,3	2,7	—

Variation du pH de solutions de germanate de sodium en présence d'électrolytes forts.

Solution préparée en ajoutant 0 cm³ 09 de HONa de titre 0.0044 et 1 cm³ 09 d'électrolyte fort à 1 cm³ d'une solution d'oxyde de germanium de titre 0 g. 0053.

Electrolytes forts utilisés	ClLi	NO ₃ Li	ClN ₃	ClK	Cl ₂ Mg	(NO ₃) ₂ Mg	SO ₄ Mg	Cl ₂ Ca	(NO ₃) ₂ Ca	Cl ₂ Sr	Cl ₂ Ba	A blanc eau 1 cm ³
Concentration o/o . .	50	50	30	30	50	50	50	50	50	50	33	
pH mesuré par colorimétrie tôt après formation du mélange . .	6,4	8,2	8,2	8,2	7,3	7,4	8,0	6,4	7,0	7,4	7,4	8,6
pH des précipités mesuré par colorimétrie	5,0	—	—	—	—	—	—	5,0	—	—	—	—
pH mesuré par électrométrie.	6,5	8,0	8,2	8,2	7,2	7,2	7,8	6,0	6,4	7,2	7,3	8,5

D'ailleurs, les chiffres de pH donnés, étant approximatifs, n'ont un sens qu'au point de vue comparatif.

Les électrolytes forts que j'ai employés sont les suivants : chlorure de lithium, nitrate de lithium, chlorure de sodium, chlorure de potassium, chlorure de magnésium, nitrate de magnésium, sulfate de magnésium, chlorure de calcium, nitrate de calcium, chlorure de strontium et chlorure de barium.

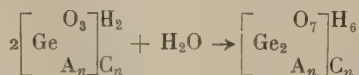
Conclusions tirées de l'examen des tableaux. Complexes minéraux germaniques acides.

Dans le cas des sels : Cl_2Mg , $(NO_3)_2Mg$, Cl_2Ca et $(NO_3)_2Ca$, le nombre des centimètres cubes de soude ajoutés correspond approximativement au complexe $\left[\begin{array}{c} O_3 \\ Ge \\ A_n \end{array} \right]_{C_n}^{H_2}$ (A représente l'anion et C le cation de l'électrolyte fort ajouté).

Avec les sels : SO_4Mg , Cl_2Sr , $ClLi$, Cl_2Ba , NO_3Li , $ClNa$ et ClK , on obtient des complexes minéraux dont les quantités d'ions (H^+) salifiables diminuent dans l'ordre indiqué.

Les sels suivants forment des précipités gélatineux, après addition de soude : Cl_2Mg , $(NO_3)_2Mg$, SO_4Mg , Cl_2Sr et Cl_2Ba . On obtient des gels volumineux avec les sels Cl_2Ca et $(NO_3)_2Ca$.

A chaud, en présence des sels Cl_2Mg , $(NO_3)_2Mg$ et SO_4Mg , les quantités de soude ajoutées sont supérieures à celles ajoutées à froid, ce qui indique la formation des complexes, dus probablement à la réaction suivante.



Dans ce cas, l'hydratation est plus avancée.

A chaud, les complexes formés avec les sels ClLi , $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$, Cl_2Sr et Cl_2Ba , contiennent moins d'hydrogène salifiable. Par contre, les complexes formés avec les sels : NO_2Li , ClNa , ClK et Cl_2Ca , sont démolis, c'est-à-dire que si le mélange de la solution d'oxyde de germanium et d'électrolyte fort est chauffé, on observe une augmentation de l'intensité de la coloration de la phénol phtaléine, ce qui indique qu'il se produit une hydrolyse.

Avec certains sels Cl_2Mg , $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}$, SO_4Mg , l'écart entre les quantités de soude correspondant aux titrages à chaud et à froid, est trop considérable pour que l'on puisse attribuer cette variation à la dissociation de l'électrolyte considéré, en fonction de la température, dans le cas où celui-ci ne pourrait pas rigoureusement être considéré comme un électrolyte fort.

Par ailleurs, la constance de la quantité de soude ajoutée à chaud et à froid dans le cas de l'acide mannitodigermanique, montre bien qu'il s'agit de combinaison définie et stable et peu influencée par la température. Ce qui tend à faire croire qu'il s'agirait là d'électrolytes entièrement dissociés, donc forts.

Conclusion. — J'ai admis que l'acide germanique formait des complexes avec certains électrolytes forts. Mais l'influence du temps lors de la saturation, nous conduit à supposer que la formation de ces complexes n'a pas lieu instantanément. Au bout d'un certain temps, la molécule, par divers modes d'hydratation, subit une évolution pour donner naissance à un complexe minéral acide possédant une autre constitution que le sel acide générateur.

On peut, par élévation de température et suivant le cas, provoquer l'accélération ou la régression de l'hydratation et modifier la constitution du complexe acide.

De même, on remarque que dans ces complexes, les quantités d'ions (H^+) salifiables, ne sont pas en rapport avec l'élévation du degré de dissociation électrolytique. Ainsi,

l'acidité totale du complexe formé par l'oxyde de germanium avec le chlorure de lithium, est inférieure à celle donnée par le chlorure de calcium, alors que leurs solutions respectives présentent le même pH .

Des phénomènes analogues s'observent avec les acides borique, phosphorique et arsénique.

QUATRIÈME PARTIE

ÉTUDE COMPARATIVE DE DIVERS COMPOSÉS DU CARBONE. DU SILICIUM. DU GERMANIUM ET DE L'ÉTAIN

Le germanium formant la transition entre le carbone et l'étain, semble tout indiqué pour permettre une étude de chimie comparée, et doit pouvoir satisfaire également aux exigences de la systématique des composés organiques et à celles de la systématique des composés minéraux.

Les composés du silicium qui, tout d'abord, semblent plus indiqués pour ce genre d'étude, se révèlent en pratique, comme des corps peu stables, par conséquent moins intéressants à ce point de vue que les composés du germanium.

Il nous a semblé intéressant d'entreprendre l'étude des analogies d'un certain nombre de composés du carbone et du germanium, en nous limitant à quelques cas simples. Nous avons étudié parallèlement, les composés analogues du silicium et de l'étain toutes les fois que cela nous a été possible. Nous aidant des données prises dans la littérature, nous avons effectué une étude comparative de certaines propriétés physiques. Celle de certaines réactions chimiques, nous a permis de mettre en évidence l'analogie de composés appartenant à une même série.

Nous étudierons particulièrement, dans les chapitres suivants, les composés halogénés du méthane et leurs produits d'hydrolyse, ainsi que les composés similaires du silicium, du germanium et de l'étain.

Relations d'homéomérie.

Les tétrahalogénures et les halogénoformes de carbone, de silicium, de germanium et d'étain sont quasi homéomères (G. Urbain, 112 *bis*) et présentent approximativement des volumes moléculaires égaux :

$\overline{\text{CCl}_4}$	$\overline{\text{SiCl}_4}$	$\overline{\text{GeCl}_4}$	$\overline{\text{SnCl}_4}$
94,4	111	113	116
$\overline{\text{CCl}_3\text{H}}$	$\overline{\text{SiCl}_3\text{H}}$	$\overline{\text{GeCl}_3\text{H}}$	
86,1	82,3	93	—

Points d'ébullition des hydrures et des halogénures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain.

Les chloroformes et les bromoformes du carbone, du silicium et du germanium sont des liquides volatils.

Voici les températures d'ébullition des hydrures et des composés substitués du carbone, du silicium, du germanium et de l'étain :

$\text{CH}_4 - 164$	$\text{SiH}_4 - 112$	$\text{GeH}_4 - 90$	$\text{SnH}_4 - 52$
$\text{C}_2\text{H}_6 - 88$	$\text{Si}_2\text{H}_6 - 15$	$\text{Ge}_2\text{H}_6 + 29$	—
$\text{C}_3\text{H}_8 - 44,5$	$\text{Si}_3\text{H}_8 + 53$	$\text{Ge}_3\text{H}_8 + 110,5$	—
$\text{CH}_3\text{Cl} - 24$	$\text{SiH}_3\text{Cl} - 10$	$\text{GeH}_3\text{Cl} + 28$	—
$\text{CH}_3\text{Br} + 4,55$	$\text{SiH}_3\text{Br} + 1,9$	$\text{GeH}_3\text{Br} + 52$	—
$\text{CCl}_4 + 78,1$	$\text{SiCl}_4 + 57$	$\text{GeCl}_4 + 83$	$\text{SnCl}_4 + 114$
$\text{CBr}_4 + 192,2$	$\text{SiBr}_4 + 150,8$	$\text{GeBr}_4 + 186$	$\text{SnBr}_4 + 201$
$\text{CCl}_3\text{H} + 62,5$	$\text{SiCl}_3\text{H} + 31,8$	$\text{GeCl}_3\text{H} + 75,2$	—
$\text{CBr}_3\text{H} + 159,5$	$\text{SiBr}_3\text{H} + 115$	GeBr_3H se dissocie à 40°	—
$\text{CCl}_2\text{H}_2 + 39,95$	$\text{SiCl}_2\text{H}_2 + 12$	$\text{GeH}_2\text{Cl}_2 + 69,5$	—
$\text{CBr}_2\text{H}_2 + 99$	$\text{SiBr}_2\text{H}_2 + 66$	$\text{GeBr}_2\text{H}_2 + 89$	—

On remarquera que pour les hydrures et les halogénures de méthyle, les températures d'ébullition croissent réguliè-

rement quand on passe du carbone à l'étain (excepté pour SiH_3Br). Alors que pour les autres halogénures, on n'observe pas de règle analogue.

**Etude des structures moléculaires
des tétrahalogénures et des halogénoformes,
par diffraction des rayons X et des électrons.**

L'existence d'analogies de structure entre les composés halogénés du carbone, du silicium, du germanium et de l'étain, peut être établie, grâce aux données fournies par l'étude de la diffraction des rayons X et des électrons ainsi que par l'effet Raman.

Pour la diffraction des rayons X et des électrons, nous avons utilisé les données fournies par la littérature.

Pour interpréter les résultats obtenus par diffraction des rayons X et des électrons, on est amené à admettre que les molécules de tétrahalogénures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain sont constituées par des tétraèdres dont les centres de gravité sont occupés par les atomes de ces éléments et les sommets par quatre atomes d'halogènes.

Les mesures effectuées par les différents chercheurs, nous indiquent que les distances atomiques dans la molécule à l'état de vapeur augmentent avec les numéros atomiques de l'atome central et des halogènes.

Les valeurs des distances atomiques, des tétrahalogénures dans les éléments de la famille du carbone, sont consignées dans le tableau suivant [V. M. Goldsmidt et Pauling (113); R. Wierl (114); Bewilogua (115); Dornte (116)].

	Tétrachlorures			
	CCl_4 C-Cl	SiCl_4 Si-Cl	GeCl_4 Ge-Cl	SnCl_4 Sn-Cl
Distances atomiques mesurées par diffractions des rayons X (Gold- smidt et Pauling).	1,87-1,82	2,05-2,06	2,09-2,18	2,37-2,39
Par diffraction des électrons (R. Wierl)	1,82	2,02	2,10	2,33

	Tétrabromures	
	CBr ₄	GeBr ₄
	C-Br	Ge-Br
Distances atomiques mesurées par diffractions des rayons X. . . .	2,05	2,32

Sur ma suggestion M. Rouault (117) a bien voulu entreprendre l'étude du tétrabromure de germanium par la diffraction des électrons ; on voit dans le tableau que la distance de 2,32 Å trouvée pour Ge-Br est bien supérieure à celle du couple C-Br, ainsi qu'on pouvait le prévoir.

Si on substitue, dans les tétrahalogénures, les halogènes par des hydrogènes, on admet que la molécule tétraédrique subit une déformation. C'est ainsi que dans les composés CCl₃H et CCl₂H₂, les distances atomiques Cl-Cl croissent, tandis que les distances atomiques C-Cl semblent décroître légèrement. On interprète ce fait par une augmentation de l'angle des valences.

	CCl ₄	CCl ₃ H	CCl ₂ H ₂
Cl-Cl	2,98	3,10	3,18
C-Cl	1,86	—	1,82
	CBr ₄	CBr ₃ H	CH ₂ Br ₂
Br-Br	3,35	—	—
C-Br	2,05	2,05	2,03

Etude par les spectres Raman des tétrahalogénures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain.

Il existe une relation entre les structures des molécules et les spectres Raman ; il n'est donc pas étonnant que les spectres de plusieurs corps appartenant à des séries homologues présentent des analogies.

C'est ainsi que Daure (118) a signalé l'analogie des spectres Raman des composés du type MX₄, où M représente le métal à l'état électrotétravalent positif et X l'halogène (1).

(1) D'autres relations d'homologie ont du reste été mises depuis en évidence par de nombreux auteurs. En particulier Kohlrausch (119) a trouvé une correspondance entre les raies Raman et les divers modes de vibrations des atomes dans les molécules.

C'est ainsi que les spectres Raman des tétrachlorures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain donnent quatre raies fondamentales en liaison avec les oscillations des molécules de forme tétraédrique.

Dans cet ordre d'idée, nous avons pensé obtenir, par l'effet Raman, des renseignements sur les structures des divers composés de germanium et d'étain et les comparer aux composés correspondants du carbone et du silicium.

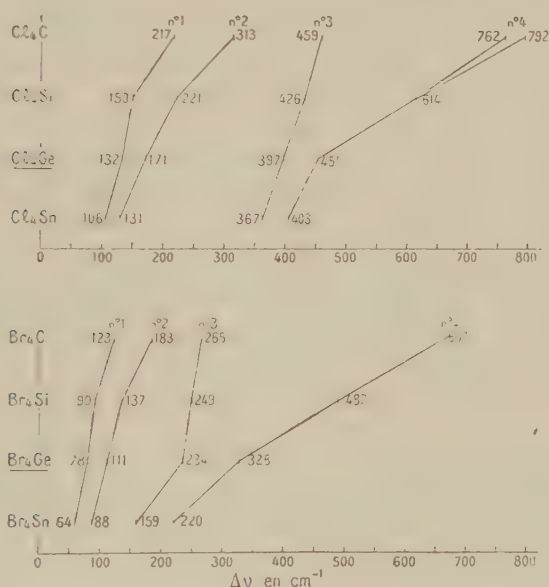


Fig. 1. — Les corps soulignés ont été étudiés par nous.

Les liquides étaient éclairés par un arc à mercure (modèle Bruhat). La lumière diffuse était concentrée sur la fente d'un spectrographe dont l'objectif de chambre possédait une distance focale de 50 cm. et une ouverture de $f/4,5$. La largeur de la fente était de $5/100$ de millimètre.

La détermination des fréquences a été faite en mesurant sur plusieurs clichés les longueurs d'onde des raies Raman

par interpolation entre deux raies voisines du fer. Des mesures ont également été faites à l'aide d'enregistrements microphotométriques.

Pour compléter les résultats connus sur les spectres Raman des tétrahalogénures, nous avons déterminé le spectre Raman du tétrabromure de germanium [H. Volkringer, A. Tchakirian et Mme Freymann (120); A. Tchakirian et H. Volkringer (120 *bis*)].

Le tétrabromure de germanium a été préparé par l'action du bromure mercurique sur du germanium métallique spectroscopiquement pur. Le produit obtenu, dont le point d'ébullition était de 186°, a été purifié par trois distillations successives. On a obtenu ainsi un liquide incolore qui, sous l'influence de l'ultra-violet, prenait peu à peu une coloration jaune par suite de la mise en liberté d'une faible quantité de brome.

Le spectre Raman s'obtient facilement au bout de quelques heures. Le spectre qui apparaît dans de telles conditions présente quatre raies correspondant aux variations de fréquences suivantes :

$$n_1 = 78, \quad n_2 = 111, \quad n_3 = 234, \quad n_4 = 328.$$

Le spectre a la même apparence que le spectre du tétrachlorure de germanium, la dernière raie étant diffuse (fig. 1). Pour le tétrachlorure de germanium, nous avons retrouvé les nombres déjà indiqués par R. R. Haun et W. D. Harkins (121).

Sur la figure (1) on a reproduit les fréquences Raman obtenues avec les tétrachlorures et avec les tétrabromures. On voit que les tétrahalogénures de germanium se classent parfaitement entre les tétrahalogénures de silicium et d'étain.

Le chlorure germaneux et ses complexes.

Le germanochloroforme anhydre a été étudié par Winkler (44 *bis*, 45); Laubengayer et Tabern (46); Laubengayer et

Corey (47); Brewer (48); Dennis, R. Orndorff et L. Tabern (49); Brewer et Dennis (50).

Le germanochloroforme s'hydrolyse en présence d'eau, en laissant déposer un précipité blanc qui rougit avec le temps. La composition du précipité rouge est $(\text{OH})_2\text{Ge}$. La réaction affecte la même allure à l'obscurité. En milieu faiblement acide, l'acide sulfhydrique précipite le sulfure germaneux SGe rouge.

Le germanochloroforme est un réducteur énergique; il réduit les sels d'or, d'argent et de plomb. Il décolore le permanganate de potassium, le carmin d'indigo et le tournesol.

Germanochlorures d'alcaloïdes.

J'ai observé (122) par addition d'alcaloïdes à une solution acide de Cl_2Ge dans ClH , la formation de sels doubles du type: $\text{Cl}_2\text{Ge} \cdot \text{A}'\text{ClH}$ (A' , pilocarpine, alcaloïde monobasique) ou $\text{Cl}_2\text{Ge} \cdot \text{A}''2\text{ClH}$ (A'' , quinine, alcaloïde bibasique).

Ces complexes sont analogues aux iodozincates d'alcaloïdes obtenus par M. R. Danet (123) I_2Zn , quinine 2IH et I_2Zn , codéine IH .

Préparation. — On mélange une solution à 10 o/o de chlorure germaneux en solution chlorhydrique ⁽¹⁾ et une solution à 10 o/o de l'alcaloïde dans l'acide ClH deux ou trois fois normal. Le sel précipite immédiatement; on l'isole par filtration, on lave à l'eau acidulée par ClH , et on le sèche dans le vide jusqu'à poids constant.

(1) La solution du chlorure germaneux est obtenue en traitant l'hydrate germaneux par l'acide ClH concentré. L'excès d'eau et le tétrachlorure germanique, dû à l'oxydation de Cl_2Ge , sont éliminés par distillation entre 100° et 102° .

Le germanochloroforme anhydre distille normalement à 75° , mais j'ai constaté qu'en solution faiblement chlorhydrique, il n'en passe pas aux températures inférieures à 103° . La solution finale contenait 0 g. 5 Cl_2Ge et 0 g. 3 ClH par centimètre cube. La densité du liquide obtenu est environ 1,6 [A. Tchakirian (124)].

Le précipité obtenu dans ces conditions avec le chlorhydrate de quinine présente une composition constante et correspond à la formule : $\text{Cl}_2\text{Ge}, \text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, 2\text{ClH}$. Le sel de quinine peut être employé pour le dosage de la quinine.

Avec le chlorhydrate de pilocarpine, on obtient un composé correspondant à la formule $\text{Cl}_2\text{Ge}, \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2, \text{ClH}$.

Propriétés. — Les sels doubles formés par Cl_2Ge et les chlorhydrates d'alcaloïdes se présentent sous forme de poudres blanches, microcristallines, très hygroscopiques, décomposables par la chaleur. L'eau les hydrolyse avec dépôt d'hydrate germaneux. Ils sont très peu solubles dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

Le sel de quinine est insoluble dans l'alcool et dans le chloroforme, mais il est soluble à chaud (60°) dans un mélange à parties égales de ces deux solvants.

Ce sel chauffé, même à 80° , dans un courant de ClH sec n'abandonne pas Cl_2Ge avec formation de GeCl_3H . A une température supérieure à 80° , la quinine se décompose.

Méthode d'analyse chimique. — Le sel est analysé de la manière suivante : la prise d'essai (1 g.) est attaquée avec de la soude et de l'eau oxygénée diluée. Dans ces conditions, le germanium bivalent est transformé en germanium tétravalent. On transvase dans une ampoule à décantation. On épuise le liquide alcalin avec du chloroforme. On verse le chloroforme dans une capsule tarée, évapore le chloroforme, sèche le résidu à 120° à l'étuve et pèse l'alcaloïde obtenu.

Sur une partie aliquote de la solution, on dose le chlore par le nitrate d'argent et sur une autre, le germanium par l'acide sulfhydrique.

Analyse. — Trouvé o/o : Ge, 13,1 ; Cl, 26,1 ; quinine 60,0. Calculé o/o : Ge, 13,4 ; Cl, 26,3 ; quinine 60,4. — Trouvé o/o : Ge, 18,7 ; Cl, 27,6 ; pilocarpine, 53,4. Calculé o/o : Ge, 18,6 ; Cl, 27,7 ; pilocarpine, 53,6.

Germanochlorure de césium.

Dans les mêmes conditions, la solution de chlorure germaneux dans l'acide chlorhydrique donne avec le chlorure de césium, un précipité blanc, microcristallin dont la solubilité dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique est d'environ 1,8 o/o.

Le précipité isolé par filtration et séché dans le vide (ou à l'étuve à 50°), jusqu'à poids constant, présente une composition constante et correspond à la formule $\text{Cl}_2\text{Ge}.\text{ClCs}$. Ce corps est très stable à l'état sec. On obtient avec ClRb un sel analogue. Avec CLi , ClNa , ClK , Cl_2Ca , Cl_2Sr et Cl_2Ba , on n'obtient pas de précipité.

T. Karantassis et L. Capatos (195) ont tout récemment préparé les composés correspondants bromés et iodés.

A la température de 100° et dans un courant d'acide chlorhydrique sec, le sel de césium n'abandonne pas le chlorure germaneux.

Il fond à 220°-230° sans se décomposer.

La composition pondérale du germanochlorure de césium peut s'exprimer, soit par la formule dualistique $\text{Cl}_2\text{Ge}.\text{ClCs}$, soit par la formule unitaire GeCl_3Cs .

Diverses données expérimentales (électrolyse de la solution de Cl_2Ge en solution chlorhydrique, réaction de double décomposition entre le germanochlorure de césium et les halogénures d'alcyles ou de phényles, etc.), nous conduisent à préférer la formule GeCl_3Cs , qui représente mieux les propriétés de ce composé.

Ceci nous permet d'admettre qu'en solution chlorhydrique, le chlorure germaneux existe tout au moins partiellement à l'état de germanochloroforme.

Méthode d'analyse chimique. — On attaque la poudre (1 g.) avec de la soude et de l'eau oxygénée diluée.

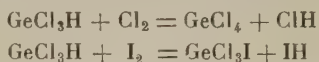
Dans le liquide, on dose le chlore et le germanium comme il a été indiqué plus haut. Le césium est dosé à l'état de

chlorure, par évaporation du filtrat provenant du sulfure de germanium.

Analyse. — Trouvé o/o : Cl, 33,9; Ge, 22,9; Cs, 42,3. Calculé o/o : Cl, 34,1; Ge, 23,2; Cs, 42,6.

Considérations théoriques. — Dans la solution chlorhydrique de chlorure germaneux ainsi que dans les sels étudiés ci-dessus, le germanium conserve son électrodivalence, ce qu'il est facile de constater avec l'ammoniaque et l'acide sulfhydrique.

Par addition de chlore ou d'iode, il se forme le tétrachlorure ou le chloriodure de germanium, où le germanium est électrotétravalent, comme l'indiquent la précipitation d'hydroxyde germanique blanc par l'ammoniaque ou de sulfure germanique blanc par l'acide sulfhydrique. Les réactions peuvent se formuler de la façon suivante :



De telles réactions d'oxydation par les halogènes sont du type classique.

L'hydrogène de GeCl_3H est donc remplaçable suivant les cas par les éléments électropositifs, les alcalins, les alcaloïdes ou par les éléments électronégatifs, les halogènes.

Le germanium conserve dans le premier cas la valence deux; il devient tétravalent dans le second.

La stabilité du germanochlorure de césium qui même à la température de fusion dans un courant d'acide chlorhydrique sec, ne libère pas Cl_2Ge pour former GeCl_3H , permet d'admettre qu'il y a interpénétration des molécules de Cl_2Ge et de ClCs pour former l'anion complexe $[\text{Ge}^{++}\text{Cl}_3]^{-}\text{Cs}^{+}$ de valence électrolytique un, où le germanium constituant l'atome central est tricoordonné et électrodivalent positif.

Le chlorure stanneux et le chlorure de plomb donnent des composés du même type; on connaît $\text{Cl}_2\text{Sn}.\text{ClCs}$; $\text{Cl}_2\text{Sn}.\text{ClK}$

(126) et $\text{Cl}_3\text{Pb} \cdot \text{ClCs}$ (127), qui sont actuellement formulés :



Les combinaisons de chlorure germaneux avec les chlorhydrates d'alcaloïdes doivent admettre une constitution analogue :



dans lesquels $\text{A}'\text{H}$ et $\text{A}''_2\text{H}$ jouent le même rôle que le radical ammonium NH_3H ou le radical pyridinium $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$.

Les anions ont la valence électrolytique un lorsque les alcaloïdes sont monobasiques, et deux si les alcaloïdes sont bibasiques. Le germanium est électrodivalent positif dans les deux cas, mais il est dans l'un tricoordonné, et tétracoordonné dans l'autre (1).

Électrolyse du chlorure germaneux en solution chlorhydrique.

L'existence de l'ion complexe $\left[\text{Ge}^{++}\text{Cl}_3\right]^{-}$ dans la solution chlorhydrique de chlorure germaneux, peut être encore mise en évidence par la méthode utilisée par M. C. Duval (129) pour séparer les ions complexes des ions simples qui leur sont associés [A. Tchakirian (130)].

L'appareil employé consiste en un tube en U, dont chaque branche est munie d'un robinet rodé.

On remplit l'appareil d'une solution chlorhydrique (7N) de chlorure germaneux à 20 0/0, jusqu'à ce que le niveau du liquide s'élève dans les deux branches un peu au-dessus des robinets ; on ferme ceux-ci, on nettoie soigneusement les branches supérieures des tubes à l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, pour éliminer le chlorure germaneux qui a

(1) La propriété de donner de telles combinaisons n'est pas limitée à ces seuls éléments, on connaît aussi les complexes : le tétrasali-cyde de chloroforme $(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2)_4 \cdot 2\text{CCl}_3\text{H}$ et l'hydrate sulfhydrique $\text{CCl}_3\text{H} \cdot 2\text{SH}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (128).

pu souiller les parois pendant le remplissage. Les branches sont alors remplies d'acide chlorhydrique N/1000 dans lesquelles plongent à fleur deux fils de platine.

Dans l'appareil ainsi monté, on fait passer un courant continu sous une tension de 110 volts, en intercalant en guise de résistance une lampe à incandescence à filament de carbone.

Au bout de 15 à 20 minutes d'électrolyse, il se produit dans la branche anodique un nuage rougeâtre d'hydroxyde germaneux. Le liquide contenu dans la branche cathodique ne contient pas de germanium.

L'explication que nous en donnons est la suivante : l'électrolyse amène la formation d'ions (H^+) qui se dirigent vers la cathode et d'ions $[Ge^{++}Cl_3]^-$ qui passent dans la branche anodique. La solution contenue dans celle-ci étant à dessein insuffisamment acide, il se produit une hydrolyse qui se manifeste par la formation d'hydroxyde germaneux $(OH)_2Ge$.

On s'est assuré auparavant qu'aucune hydrolyse ne se produit dans les tubes en l'absence du courant.

L'intensité du courant qui passe dans l'appareil au début de l'expérience varie de 13 mA. à 20 mA. Mais au bout de 35 à 40 minutes, elle s'abaisse progressivement à 2 mA, en même temps que se forme l'hydroxyde germaneux.

Si les branches sont remplies d'acide chlorhydrique 5N, il ne peut se produire d'hydrolyse. Mais après quelques heures, on peut, dans la branche anodique, déceler la présence d'une notable quantité de germanium bivalent, que l'on caractérise facilement au moyen de l'ammoniaque, ou de l'acide sulfhydrique.

Remarquons qu'il peut arriver qu'une partie du germanium bivalent se transforme en germanium tétravalent au voisinage des électrodes de platine. Le fait peut être attribué à une oxydation du germanium bivalent par le chlore dégagé à l'anode. Au cours de cette expérience, il convient donc de ne pas faire pénétrer les fils de platine trop profondément, principalement dans le compartiment anodique.

Analogies du germanochloroforme avec le chloroforme.

Considérons maintenant quelques analogies rapprochant le germanochloroforme du chloroforme.

Le chloroforme, comme le germanochloroforme, est doué de propriétés réductrices. En milieu acide, il réduit $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ et MnO_4K .

Par action d'une solution de soude caustique sur le chloroforme, on obtient à chaud du formiate de sodium.

En notation traditionnelle, cette réaction s'écrit :



A température basse, il se forme aussi de l'oxyde de carbone.

De même, dans certaines conditions, la soude réagit sur le germanochloroforme, c'est-à-dire sur le chlorhydrate de chlorure germaneux pour donner, conformément aux idées classiques de la chimie générale le sel de sodium de l'hydroxyde germaneux $\text{Ge} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, que les auteurs s'accordent à considérer comme de l'acide germanoformique HGeOOH , mais

auquel convient la formule coordinative $\left[\text{Ge}^{+} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right]^{-} \text{H}^{+}$.

Les acides formique et germanoformique deshydratés par l'acide sulfurique, conduisent aux oxydes anhydres correspondants OC et OGe , lesquels présentent une même inertie chimique vis-à-vis de l'eau.

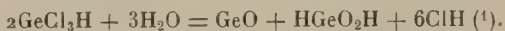
Les faits qui viennent d'être exposés montrent que les acides formique et germanoformique se comportent chimiquement de la même manière. En d'autres termes, leurs rapports d'homologie sont des plus étroits.

Il est intéressant maintenant de rapprocher l'hydrolyse du chloroforme de celle du germanochloroforme.

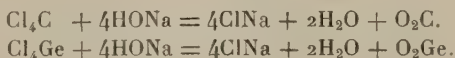
On sait que l'eau à la température de 225° réagit sur le chloroforme suivant l'équation [G. André (131)] :



Le germanochloroforme à la température ordinaire, donne une réaction semblable :



Les rapports d'homologie que présentent les autres composés germaniques et carboniques sont tous aussi étroits. C'est ainsi que l'action de la soude sur le tétrachlorure de germanium est la même que sur le tétrachlorure de carbone :



Un excès de soude donne respectivement CO_3Na_2 et GeO_3Na_2 , cristallisant tous deux avec $7\text{H}_2\text{O}$. Il est à noter que le chloroforme et le germanochloroforme d'une part, le tétrachlorure de carbone et le tétrachlorure de germanium d'autre part, traités par l'eau ou par les alcalis, conduisent dans le premier cas aux protoxydes et aux composés formiques, et dans le second cas aux bioxydes. Alors que si, conformément à la théorie organique classique, on admettait la tétravalence du carbone dans le chloroforme, celui-ci devrait donner par hydrolyse de l'oxyde CO_2 .

L'analogie des caractères, tant physiques que chimiques du chloroforme et du germanochloroforme nous conduit à attribuer à ces deux composés la même formule de constitution.

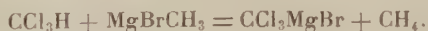
Les raisonnements valables pour le chloroforme le sont aussi pour le germanochloroforme, et les auteurs sont d'accord sur ce point.

Inversement, les raisonnements valables pour le germanochloroforme doivent l'être pour le chloroforme.

(¹) Rappelons que OGe est brun et HGeO_2H est jaune.

Or, nous avons vu que le germanochloroforme présente une incontestable électrodivalence, et qu'il doit être considéré comme un complexe de chlorure germaneux et d'acide chlorhydrique $[\text{Ge}^{++}\text{Cl}_3]^{-}\text{H}^{+}$. Si cette manière de voir est légitime dans le cas du germanium, elle doit être adoptée dans le cas du carbone. Le fait que le chlorure carboneux Cl_2C est inconnu à l'état libre, n'infirme pas qu'il ne puisse exister dans un complexe. C'est un fait connu que les sels complexes sont généralement stables même si l'un de leurs constituants est instable. D'autre part, on connaît l'oxyde et le sulfure carboneux où les électro-divalences du carbone ne sont pas douteuses. On sait d'ailleurs que les radicaux libres ne sont stables que lorsque l'atome central est associé à certains atomes, ou groupes d'atomes. Le chlore est sans doute trop électronégatif pour que CCl_2 puisse exister à l'état libre.

Il paraît donc légitime de conclure que le chloroforme est un complexe dans lequel le carbone est électrodivalent et tricoordonné et auquel il est permis d'attribuer la formule $\text{C}^{++}\text{Cl}_3]^{-}\text{H}^{+}$. Si ce point de vue est exact, l'hydrogène doit posséder une mobilité particulière. En effet, à l'appui de cette théorie, Zappi et Degiorgi (132) se basant sur les considérations émises par M. G. Urbain et moi-même relativement à la structure du chloroforme, ont prévu suivant la mobilité des hydrogènes le comportement du chloroforme, du bromoforme et de l'iodoforme vis-à-vis du réactif de Zerewitinoff (solution d'iodure de méthyle magnésium dans l'éther amylique), et vérifié que le dégagement de méthane était bien celui que permettait de prévoir la théorie :



Ils ont employé comme milieu la pyridine, qui possède une constitution polaire et une constante diélectrique élevée.

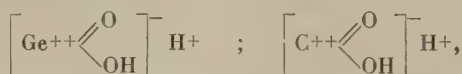
Dans ces conditions, les auteurs ont observé que ces trois halogénoformes dégagent de l'hydrogène dans les proportions suivantes :

CCl_3H	CBr_3H	Cl_3H
—	—	—
100 o/o	50 o/o	3 o/o

On peut rapprocher de ces résultats le fait que le fluoroforme (133) et le chloroforme (134) donnent lieu à la formation de grandes quantités d'oxyde de carbone, lorsqu'on les traite à froid par une solution de potasse caustique. Par contre, le bromoforme produit peu et l'iodoforme une quantité nulle de ce gaz.

Action de la potasse ou de la soude sur l'acide germanoformique.

Suivant les principes fondamentaux exposés ci-dessus, j'ai montré dans des études précédentes qu'il est possible de rapprocher l'acide germanoformique (hydroxyde germaneux) de l'acide formique, et j'ai proposé pour ces deux corps les formules coordinatives :



dans lesquelles le germanium et le carbone constituant les noyaux centraux des complexes sont tricoordonnés et électrodivalents positifs.

L'étude de l'action de la potasse ou de la soude sur l'acide germanoformique m'a permis (135) d'étendre les rapports d'homologie établis entre le germanium et le carbone au silicium et en partie à l'étain.

J'ai constaté que si on traite l'acide germanoformique par une solution de potasse ou de soude à 50 o/o, il y a formation de germanate alcalin avec dégagement d'hydrogène et de petites quantités de germano-méthane (1 à 2 o/o). Il se produit aussi une très petite quantité de germanium métallique.

Le terme de la réaction, qui est atteint à la température

ordinaire en 30 ou 40 jours, peut l'être en 2 heures en opérant à 100°.

On peut admettre qu'en milieu alcalin et à chaud, le germanoformiate de sodium, en présence d'un excès de soude, subit une décomposition analogue à celles des formiates et silicoformiates alcalins, pour donner naissance au germanate alcalin et à de l'hydrogène.



La libération de l'hydrogène montre que la réaction précédente est une réaction d'oxydation. On peut constater du reste, chimiquement, que le germanium est devenu tétravalent.

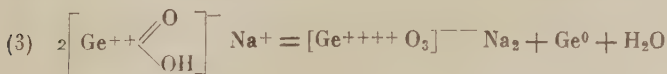
On peut supposer que deux des électrons du germanium qui figurent dans le premier membre, sont captés par les deux ions hydrogènes, le germanium qui était électrodivalent positif devenant électrotétravalent positif.

Si on prend l'oxyde OGe et non son hydrate, on observe des phénomènes similaires. Il se forme probablement en milieu alcalin et à chaud du germanoformiate de sodium suivant la réaction :



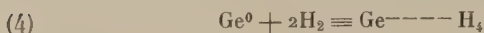
Cette réaction est à rapprocher de la formation du formiate alcalin à partir de l'oxyde de carbone et de la potasse à température relativement basse [G. Urbain (136)].

La formation de petites quantités de germano-méthane et de germanium peut être due aux réactions secondaires suivantes : le germanoformiate de sodium suivant une réaction d'oxydo-réduction fournit, de même que le stannite de sodium, du métagermanate de sodium et du germanium.



L'atome de germanium de l'une des deux molécules du complexe, perdant deux électrons, devient électrotétravalent positif, les deux électrons libres sont captés par le germanium de l'autre molécule qui devient ainsi électrozérovalent.

Par suite de la simultanéité des réactions mentionnées ci-dessus, le germanium et l'hydrogène, tous deux à l'état naissant, donneraient du germano-méthane :



Le fait que les acides silico-formique et germano-formique ne se carbonatent pas à l'air, alors que les hydroxydes à caractère nettement basique, tel celui de plomb, subissent la carbonatation, militerait en faveur de l'existence d'une fonction nettement acide pour les premiers composés.

Dans le cas de l'étain, il n'a pas été possible d'établir s'il y avait ou non carbonatation à l'air ; ceci ferait encore ressortir le caractère indifférent de l'oxyde stanneux.

D'après les faits expérimentaux que nous venons d'exposer, il semblerait que l'hydroxyde stanneux est le terme de transition entre les acides du type formique et les hydroxydes basiques.

On remarquera que, contrairement à ce qui se produit avec l'hydroxyde stanneux, pour les acides formique, silico-formique et germanoformique, l'hydrogène, figuré dans l'intérieur du crochet, possède cette particularité qu'il peut être libéré par les alcalis. Dans le cas de l'étain, seule se produit la réaction (3).

Mais cet hydrogène possède en plus la propriété d'être substitué par les radicaux alcoyles et aryles, aussi bien dans le cas du germanium que dans le cas du carbone, du silicium, de l'étain et du plomb.

A côté des complexes alcoylés et arylés correspondants du carbone qui sont tous connus, on peut citer l'existence des acides alcoyles ou aryles siliconiques, germanoniques, stannoniques et plomboniques.

**Préparation des trihalogénures d'alcoyl-
ou de phénylgermanium du type $RGeX_3$ ⁽¹⁾
et de l'hexachlorure du germanium méthylène.**

En vue d'obtenir les trihalogénures d'alcoyl- ou de phénylgermanium, Morgan et Drew traitent C_6H_5MgBr par Cl_4Ge (137); Schwarz et Lewinsohn, $Ge(C_6H_5)_4$ par Cl_4Ge (61); Flood C_2H_5I par I_2Ge (138), Orndorff, Taberh et Dennis (60) ont essayé de préparer le trichlorure de phénylgermanium d'ailleurs sans l'avoir isolé, en chauffant dans un tube scellé pendant 2 jours un mélange équimoléculaire de mercure diphényl et de Cl_4Ge dissous dans le xylène sec. Bauer et Burschkies ont appliqué le même procédé pour la préparation des dérivés naphthaléniques (139). Mais ces auteurs n'ont obtenu que de petites quantités de produits.

Pour éviter ces inconvénients, nous avons eu recours [A. Tchakirian et M. Lewinsohn (140)] à une combinaison possédant préalablement le groupement ionique $[Ge^{++}X_3]^-$.

En chauffant en tube scellé le germanochlorure de césium [A. Tchakirian (122) et (71)] avec une halogénure d'alcoyle ou d'aryle substitué ou non substitué, on obtient suivant les cas le trichlorure d'alcoyl ou de phénylgermanium correspondant et de l'halogénure de césium.

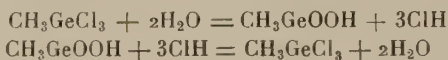


Dans les conditions où nous avons opéré, les rendements sont les meilleurs avec les dérivés iodés. Avec les dérivés chlorés, ils varient suivant les isomères utilisés. C'est ainsi qu'ils sont meilleurs avec le para- qu'avec l'ortho-chlorophénol. Aucune réaction ne se produit avec le chlorobenzène, sans doute à cause de la faible mobilité du chlore dans ce composé. C'est pour la même raison que pour la préparation de l'aniline à partir du chlorobenzol et de l'ammoniac,

(1) R représente un radical alcoyle ou phényle.

il est nécessaire de chauffer dans un autoclave à haute température et en présence d'un catalyseur.

L'hydrolyse ou l'action de l'ammoniaque sur le trichlorométhylgermanium fournit de l'acide méthylgermanonique ou de l'acide germanoacétique, qui traité par ClH suffisamment concentré régénère le trichlorure.



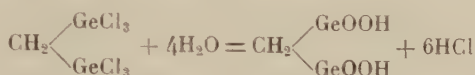
Dans ces conditions, il est logique d'admettre la formule CH_3GeCl_3 , dans laquelle le radical méthyle est fixé au germanium formant l'atome central.

Préparation du $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeCl}_3$. — Trois grammes de GeCl_3Cs séchés à 50° sont chauffés à 110° en tube scellé pendant 30 heures avec un excès d'iodure d'éthyle. Le liquide séparé par décantation de l'iodure de césium déposé et débarrassé au bain-marie de l'excès d'iodure d'éthyle, est distillé dans le vide. Dans ces conditions, on obtient $\text{C}_2\text{H}_5\text{GeCl}_3$ avec un rendement de 60 o/o. Point d'ébullition 60° sous 18 mm.

Préparation du $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$. — Trois grammes de GeCl_3Cs séchés à 50° sont chauffés à 250° en tube scellé, pendant 30 heures, avec un excès d'iodobenzène. Après évaporation de l'excès d'iodobenzène et distillation dans le vide, on obtient $\text{C}_6\text{H}_5\text{GeCl}_3$. Rendement 80 o/o. Point d'ébullition 115° sous 19 mm.

Préparation de $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{GeCl}_3 \\ \text{GeCl}_3 \end{matrix}$. — On chauffe l'iodure de méthylène avec un excès de GeCl_3Cs à 200° en tube scellé pendant 30 heures. Par distillation dans le vide, on obtient $\text{CH}_2\begin{matrix} \text{GeCl}_3 \\ \text{GeCl}_3 \end{matrix}$. Le liquide est coloré en rouge par des traces d'iode. Point d'ébullition 110° sous 18 mm. Rendement 80 o/o. Ce corps n'avait pas encore été préparé.

Par hydrolyse, il donne naissance à l'acide germano-malonique. C'est une poudre blanche.



Les résultats de l'analyse de l'acide germano-malonique sont les suivants :

Trouvé o/o : C, 5,23 ; H, 1,90 ; Ge, 63,32. Calculé o/o : C, 5,33 ; H, 1,80 ; Ge, 64,44.

Le carbone et l'hydrogène ont été dosés par micro-analyse selon la méthode de Pregl et le germanium à l'état de O_2Ge .

Ce procédé de préparation, qui est une application des théories que nous avons émises, donne la possibilité de synthèse d'un grand nombre de trihalogénures d'alcoyle ou de phényle de germanium, d'étain et de plomb. On peut supposer qu'il pourrait s'appliquer également à tous les métaux présentant les électrovalences 2 et 4.

L'essentiel est que le métal, dans sa combinaison halogénée, ne présente pas son électrovalence maximum et qu'il puisse en outre donner avec les halogénures alcalins un complexe ayant la forme : $[\text{M}^{++} \text{X}_3]^- \text{Alcalin}^+$.

Par extension, nous avons appliqué cette méthode générale à la préparation des dérivés alcoyltrihalogénés de l'étain [A. Tchakirian, M. Lesbre et Lewinsohn (141)].

La préparation de ces composés a déjà été réalisée suivant d'autres voies par divers auteurs (142, 143, 144, 145, 146, 147, 148).

Tout récemment, M. Lesbre (149) par application de notre méthode, a réussi à préparer l'alcoyltriiodoplombane $\text{C}_2\text{H}_5\text{PbI}_3$.

CINQUIÈME PARTIE

ESSAI D'UNIFICATION DES THÉORIES DE LA CHIMIE ORGANIQUE ET DE LA CHIMIE MINÉRALE

Parmi les éléments, le carbone semble jouer un rôle à part, et les lois qui régissent la chimie organique, paraissent à première vue fort différentes de celles qui régissent la chimie minérale.

Il est toutefois très probable qu'une synthèse des deux théories soit possible. Elle engloberait les lois de la chimie organique et celles de la chimie minérale. Leurs divergences ne doivent être qu'apparentes, on doit pouvoir concevoir une théorie qui forme une vaste synthèse de leur ensemble, et permette de faire rentrer le carbone dans le cadre des autres éléments actuellement connus [G. Urbain (150, 151, 152, 153, 154)].

Il est certain que l'atomisme actuel est dominé par la notion de charge, et comme l'indique M. G. Urbain, « la chimie organique doit adopter, comme l'a fait depuis longtemps la chimie minérale, dans des conditions, il est vrai, plus favorables, l'idée d'atome chargé, c'est-à-dire d'ion — d'ion lié, bien entendu, puisqu'il s'agit d'un domaine où dominant de beaucoup les composés non-électrolytes » (154).

Une des divergences principales entre les théories de la chimie organique et celles de la chimie minérale, réside dans la notion de valence.

En chimie minérale, on admet qu'un même corps est susceptible d'entrer en combinaison en affectant différentes valences, qui peuvent même être de signes contraires.

Au contraire, en chimie organique, le carbone est considéré comme étant toujours tétravalent. On peut se demander s'il ne s'agit pas plutôt d'une tétracoordinence, et si les faits expérimentaux ne s'expliqueraient pas mieux en supposant que le carbone peut posséder plusieurs valences (divalent, tétravalent et même trivalent), à la façon dont l'est le germanium dans les composés dits germaneux et dans les composés dits germaniques.

Cette idée d'une plurivalence du carbone a déjà été exprimée plusieurs fois dans la littérature chimique. J. B. Dumas semble être le premier à avoir voulu établir une vaste synthèse des phénomènes chimiques (155). Il fit de la chimie comparée, l'instrument même de la généralisation des faits. En d'autres termes, il a pu prévoir que parmi les propriétés des éléments, on peut passer des uns aux autres par des variations graduées et de plus en plus générales. C'est ainsi que, dès 1829, il a pu jeter les premières assises de la classification périodique, en se basant sur les atomicités (valences) des éléments.

Travaillant sous les auspices de Dumas, C. Friedel (1869) (156) a réussi à préparer avec le silicium des composés analogues à ceux du carbone que l'on rencontre en chimie organique, tels que l'hexaiodure de silicium et l'acide silico-oxalique.

Cet auteur a pu démontrer, pour la première fois, qu'on pouvait non seulement obtenir des composés analogues aux composés organiques, dans lesquels le carbone est remplacé par un autre élément, en l'espèce le silicium, mais que de plus, ces composés siliciés peuvent suivre les mêmes processus de polymérisation et d'hydrolyse que les composés similaires du carbone.

Plus tard, J. U. Nef (157) partisan de la bivalence du carbone pour certains composés, admet pour les carbylaminés la formule : $R-N-C=$ proposée en 1868 par A. Gautier, où le carbone est considéré comme divalent.

J.-B. Dumas (1878) (158) a, le premier, mis en évidence, l'existence d'une liaison entre le chloroforme et l'acide formique, en montrant que ce dernier est formé par hydrolyse du chloroforme.

L. Cambi (1911) (159), lui aussi, a affirmé la bivalence du carbone dans le chloroforme, en s'appuyant sur la réaction précédente.

H. Moissan (160) pensait également que les différences apparentes existant à cette époque entre la chimie organique et la chimie minérale, devaient peu à peu s'atténuer.

Enfin, G. Wyruboff (161) était aussi partisan de la plivalence du carbone dans ses composés. Il relève la bivalence de celui-ci, dans l'oxyde et le sulfure carboneux, que les organiciens ont négligée.

En vue d'unifier ces deux conceptions contradictoires de la valence, invariable pour le carbone et changeante pour les autres éléments, nous tâcherons de démontrer que les atomes de carbone qui constituent les corps organiques sont également chargés, et qu'ils obéissent aux règles électrochimiques, dominés par les phénomènes d'oxydation et de réduction.

En effet, dans les théories de la chimie organique, on parle de liaisons sans parler de signes. Berzelius avait déjà admis les signes et avait soutenu que dans une molécule, on ne pouvait remplacer un atome électronégatif par un atome électropositif, et réciproquement. Pourtant, J.-B. Dumas en 1839 (162) a démontré que l'on pouvait remplacer par chloration directe, les hydrogènes du méthane et de l'acide acétique, atomes par atomes par du chlore (principe de substitution ou de métalepsis).

Laurent (163) considérait que, dans ces conditions, le chlore entrait dans la molécule à la place qu'occupait l'hydrogène et y jouait le même rôle que ce dernier. Mais J.-B. Dumas (164) n'est plus solidaire de son élève et affirme textuellement : « Si l'on me fait dire que l'hydrogène est

remplacé par du chlore qui joue le même rôle que lui, on m'attribue une opinion contre laquelle je proteste hautement, car elle est en contradiction avec tout ce que j'ai écrit sur ces matières ».

Dans le même ordre d'idées, on peut citer aussi P. Schutzenberger (165) qui a pu préparer le composé CH_3COOCl .

Mais, à l'époque, ces réactions très limitées et isolées, n'étaient pas considérées comme susceptibles d'apporter des arguments plausibles en pareille occurrence. Adoptant le point de vue de M. G. Urbain qui estimait que le moment est peut-être venu de n'avoir recours qu'à une seule et même théorie applicable aussi bien au carbone qu'aux autres éléments, je me propose d'apporter quelques faits et de voir s'il est possible d'en tirer des conclusions.

Comme on le verra, les données fournies par mes propres expériences, ont été associées, dans le chapitre suivant, à des résultats déjà connus.

Action du nitrate d'argent sur les dérivés halogénés du méthane.

En vue de déterminer la structure moléculaire des composés tétra-, tri-, di- et monohalogénés des dérivés du méthane, j'ai étudié (166) l'action du nitrate d'argent à froid sur ces composés.

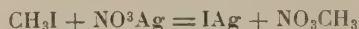
Un demi-gramme de chaque composé halogéné est dissous dans 45 cm^3 d'alcool et additionné de 5 cm^3 d'une solution alcoolique (80°) de nitrate d'argent à 10 o/o.

Les composés CCl_4 , CCl_3H et CCl_2H_2 résistent à l'action du nitrate d'argent pendant plusieurs jours. Avec le chlorure de méthyle, on observe après 3 heures la précipitation du chlorure d'argent.

Je n'ai rien observé avec CBr_3H et CBr_2H_2 , même après 3 jours, tandis que CH_3Br précipite immédiatement une partie de son brome à l'état de bromure d'argent.

Le composé CH_2I_2 laisse précipiter après 3 heures 0,4 o/o de son iode et 29 o/o après 26 heures.

En solution dans l'alcool pur, tout l'iodure de méthyle précipite à l'état d'iodure d'argent.



Cette dernière réaction est bien connue des organiciens (méthode de Zeisel).

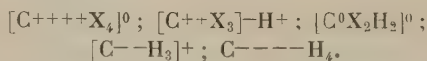
J'ai effectué la distillation de CH_3I et la précipitation par le nitrate d'argent à la lumière électrique voilée, la réaction affectait la même allure qu'à la lumière du jour.

Il est connu qu'il est plus facile de précipiter l'iodure d'un terme de la série que le chlorure du composé correspondant, ce que l'on exprime en disant que l'accroissement de mobilité range les halogènes dans l'ordre suivant : chlore, brome, iode.

Dans un langage employé en chimie minérale, on dirait que le chlore est plus dissimulé que le brome et l'iodure.

Mais nous venons de voir que cette mobilité (ou cette dissimulation) des halogènes ne dépend pas seulement de l'halogène, mais aussi, de la constitution de la molécule.

L'action du nitrate d'argent sur les composés halogènes du méthane pour les divers termes de la série CX_4 , CX_3H , CX_2H_2 , et CH_3X nous incitent à envisager les formules coordinatives suivantes :



Les halogènes qui figurent à l'intérieur des crochets ne précipitent pas par le nitrate d'argent.

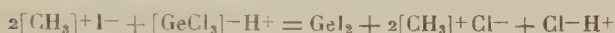
Dans le même ordre d'idées et parallèlement aux halogénures de carbone j'ai voulu examiner le comportement du chlorure germaneux en solution chlorhydrique que l'on peut, comme nous l'avons vu, assimiler dans certains cas à du germanochloroforme. J'ai observé que par addition à froid d'une solution acide d'iodure de potassium à une solu-

tion de chlorure germaneux en solution chlorhydrique, il se produit de l'iodure germaneux insoluble.

L'action de l'iodure de méthyle sur la solution de germano-chloroforme conduit aussi à l'iodure germaneux. La réaction se fait à froid en une journée.

On doit éviter la présence d'un excès d'eau qui entrave la précipitation de l'iodure germaneux.

La réaction de formation de I_2Ge peut être formulée :



On voit ici encore une fois que l'iode du CH^3I n'est pas dissimulé.

Par contre, dans l'iodure de benzène et d'iodoforme, l'iode étant dissimulé, leurs solutions chloroformiques ne donnent aucune réaction avec le germanochloroforme. Le composé CH_2I_2 réagit légèrement.

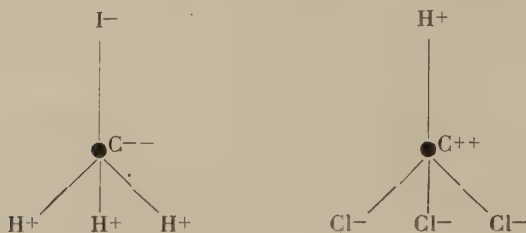
Tout récemment, A. Tian et Ed. Gand (167) ont mis en évidence l'ionisation en solution aqueuse, d'iodures de méthyle et d'éthyle par des mesures de conductibilité, ce qui justifie la formule de constitution de l'iodure de méthyle que nous avons proposée.

Divers auteurs ont effectué des recherches sur les spectres d'absorption des halogénures de carbone, en particulier sur le spectre du chloroforme et sur celui de l'iodure de méthyle. Ces auteurs ont été amenés à conclure que la molécule d'iodure de méthyle ainsi que la molécule de chloroforme et d'iodoforme se dissocient (168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177).

Pour l'iodure de méthyle, la dissociation se fait en CH_3 et I et non en CH_2 et HI . Il a été démontré aussi que le spectre d'absorption de l'iodoforme était comparable à ceux de I_3P , I_3As et I_3Sb .

Nous sommes donc autorisé à représenter les structures de l'iodure de méthyle et du chloroforme (ou de l'iodoforme) par les schémas suivants, dans lesquels le carbone serait

électrodivalent négatif dans le cas de l'iodure de méthyle et électrodivalent positif dans le cas du chloroforme.



Pour le premier de ces corps, l'iode serait faiblement lié à l'atome de carbone, tandis que ce serait l'hydrogène dans le cas du chloroforme.

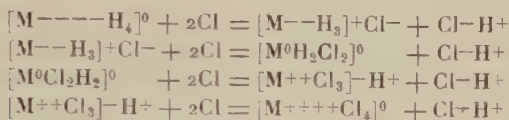
Considérations générales sur les dérivés substitués du méthane, du silicométhane et du germanométhane.

Le silicométhane (silane) et le germanométhane (germane) peuvent donner comme le méthane des dérivés halogénés; mono, bi, tri et tétra substitués.

Le carbone, le silicium et le germanium possèdent sur leur couche extérieure quatre électrons; c'est la perte de ces quatre électrons qui donne naissance aux cations C^{++++} , Si^{++++} et Ge^{++++} , susceptibles d'attirer électrostatiquement 4 ions d'halogènes pour former les molécules CX_4 , SiX_4 et GeX_4 . Mais les atomes de carbone, de silicium et de germanium peuvent aussi fixer 4 nouveaux électrons pour former une couche extérieure de 8 électrons. Ils forment ainsi les anions C^{-----} , Si^{-----} et Ge^{-----} , noyaux des molécules CH_4 , SiH_4 et GeH_4 .

Suivant le point de vue de M. G. Urbain, nous verrons que par action du chlore sur le méthane, le silane et le germane, les atomes centraux peuvent aussi adopter les valeurs intermédiaires entre $+4$ et -4 par simple perte d'électrons, c'est-à-dire : $+2$, 0 , -2 .

On est ainsi amené à écrire les relations suivantes, dans lesquelles M désigne le carbone, le silicium ou le germanium :



On peut faire parcourir les réactions en sens inverse en traitant le tétrachlorure de carbone par l'amalgame de sodium ou par l'hydrate ferreux en milieu basique et on peut reproduire ainsi par substitution en cascade des composés de plus en plus hydrogénés :



Sur l'acidité des hydrogènes du silane, du germane et du stannane.

L'hydrure GeH_4 possède des propriétés acides. En effet, j'ai observé qu'en faisant barboter le gaz GeH_4 dans une solution de nitrate d'argent, il se produit un précipité noir de composition chimique $GeAg_4$ ⁽¹⁾. D'où on doit conclure la constitution $[Ge\text{---H}]^+H^+$.

L'hydrure SnH_4 donne aussi avec le nitrate d'argent le sel tétraargentique $SnAg_4$ (178, 179, 180).

Mais on connaît aussi les composés C_3Al et $SiMg_2$, obtenus par voie sèche, où le carbone et le silicium sont électro-tétravalents négatifs. Traités par l'eau, ils donnent respectivement le méthane et le silicométhane.

Hydrolyse des halogénures de carbone, de silicium et de germanium.

Les halogénures de carbone, de silicium et de germanium, traités par l'eau ou par les alcalis donnent naissance à des

⁽¹⁾ L'action du germane sur le nitrate d'argent a été étudiée aussi par Müller et Smith (44) et par Anderson (35).

produits d'hydrolyse, qui présentent entre eux une certaine analogie.

Les réactions qui se passent en chimie minérale sont particulièrement dominées par des phénomènes de réduction, d'oxydation et d'oxydo-réduction.

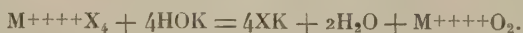
Dans une réaction, le départ de l'hydrogène indique qu'il se produit une oxydation, et celui d'oxygène une réduction.

Mais il existe aussi d'autres types d'oxydations, par exemple l'action des halogènes sur les métaux, les métalloïdes et les hydrures de germanium et de silicium.

Les réactions d'oxydation, de réduction et d'oxydo-réduction, s'interprètent en faisant intervenir la notion classique d'électrovalence. On ne peut, en effet les interpréter que par des échanges d'électrons, en respectant la conservation des charges dans les deux membres des équations.

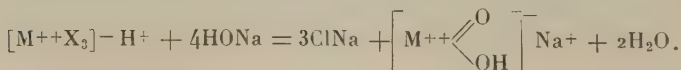
Nous adopterons les mêmes notions pour les composés du carbone.

1° Les tétrachlorures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain fournissent par action de la potasse caustique, les oxydes correspondants sans changement d'électrovalence de l'atome central M.



Un excès de potasse donne respectivement : CO_3K_2 , SiO_3K_2 , GeO_3K_2 et SnO_3K_2 .

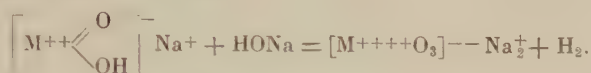
2° Les halogénoformes de carbone et de germanium traités par les alcalis donnent les formiates correspondants.



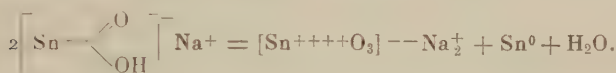
Le composé correspondant du silicium s'hydrolyse déjà avec l'eau et donne l'acide silicoformique. Ce dernier a tendance à se déshydrater spontanément pour donner l'anhydride correspondant.

La propriété commune des formiates, des silico- et germanoformiates est leur tendance à s'oxyder en présence des alcalis

pour donner les sels tétravalents correspondants avec dégagement d'hydrogène.



Dans le cas de l'hydroxyde stanneux (acide stannonique) il se produit par une réaction d'oxydo-réduction du métastannate de sodium et de l'étain.



Dans le cas de l'acide germanoformique, cette réaction est secondaire.

L'analogie des caractères de l'acide silicoformique et de l'acide stannonique avec l'acide formique, a conduit à leur attribuer une structure moléculaire semblable à celle de l'acide formique.

Certains auteurs, adoptant ce point de vue, se sont conformés aux conceptions des organiciens et ont admis que dans l'acide silicoformique, le silicium se trouve à l'état tétravalent. Au lieu d'attribuer la libération des hydrogènes par les alcalis au changement de valence du silicium, cette conception tendrait plutôt à expliquer la réaction en admettant que les atomes d'hydrogène sont directement liés au silicium.

De même, pour l'hydroxyde stanneux, Hantsch (65) a signalé qu'en présence des alcalis, il se produit une tauto-

mérisation pour donner $H - Sn \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown OH \end{array}$, dans lequel sans donner aucune preuve expérimentale, il admet que l'étain se trouve à l'état tétravalent.

Nous pensons qu'il y a lieu de reviser cette conception et d'adopter comme étant plus conforme aux faits, le point de vue développé ci-dessus.

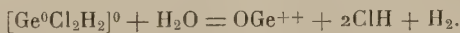
3° La décomposition du bromure de méthylène CH_2Br_2 par l'eau fournit de l'aldéhyde formique, qui peut être considéré

comme un hydrate de carbone (Le rendement est pratiquement quantitatif).

Le bromure de silico-méthylène fournit le protosiloxane.

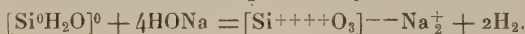
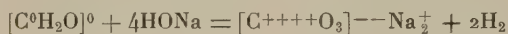


Mais le composé correspondant au germanium, le chlorure de germanométhylène s'oxyde à la température ordinaire, en présence d'eau, pour donner de l'hydrogène et du GeO .



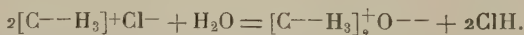
Dans ce cas, le germanium devient bivalent, ce que l'expérience vérifie.

Le traitement du formol et du protosiloxane par la soude, conduit dans le premier cas au carbonate et dans le second au silicate de sodium par libération d'hydrogène.

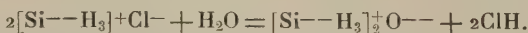


On ne connaît pas les composés correspondants du germanium et de l'étain.

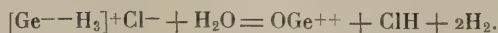
4° Le chlorure de méthyle, avec de la vapeur d'eau et sous pression donne de l'oxyde de méthyle (éther méthylique) et de l'acide chlorhydrique.



Le chlorure de silicométhyle, en présence de l'eau, se décompose à la température ordinaire, pour donner le disiloxane.



Le chlorure de germanométhyle se décompose en présence de traces d'eau avec dégagement d'hydrogène et formation de OGe . Dans ce cas, il se produit une oxydation comme l'indique dans la réaction la libération de l'hydrogène.

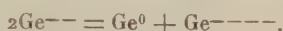


En l'absence d'eau, le chlorure de germanométhyle se

décompose à la température ordinaire par auto-oxydo-réduction suivant l'équation :



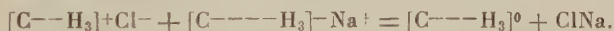
ou, en mettant les valences en évidence :



Précédemment, nous avons vu que dans les halogénures de méthyle, le radical méthyle était chargé positivement. Mais il peut aussi être chargé négativement comme dans le cas de sodium-méthyle. On connaît aussi le composé correspondant du germanium GeH_3Na [C. Kraus et E. S. Corney (181)].



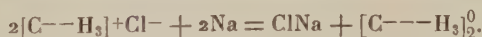
Ces deux différents radicaux de méthyles, possédant des charges de signes contraires, réagissent pour donner lieu à la réaction suivante :



Les radicaux méthyles qui s'en séparent ne sont donc pas identiques ; dans $[\text{C}^{\text{---}}\text{H}_3] + \text{Cl}^-$, l'atome central, le carbone, possède sur son orbite extérieur six électrons et dans $[\text{C}^{\text{----}}\text{H}_3]^- \text{Na}^+$, huit électrons. Après égalisation du nombre d'électrons, les deux radicaux méthyles neutres se polymérisent.

La vie moyenne du radical méthyle neutre est de 1/1000 de seconde environ [Paneth et Hofeditz (182)].

Cette réaction est une variante de la synthèse de l'éthane à partir du chlorure de méthyle et du sodium métallique.

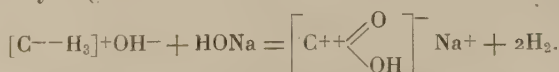


Dans ce cas, pour chaque radical méthyle, le septième électron manquant est fourni par chaque atome de sodium.

Le chlorure de méthyle hydrolysé par la potasse à 100°, donne de l'alcool méthylique, dans lequel le carbone conserve son électrodivalence négative :



Mais si on chauffe l'alcool méthylique avec de la chaux sodée, il y a formation du formiate de sodium avec dégagement d'hydrogène :



Dans cette réaction, le carbone d'électrodivalent négatif qu'il était, devient, après la réaction, électrodivalent positif par perte de quatre électrons, c'est-à-dire :



De même, l'hydruure de potassium réagit sur le chlorure de méthyle à 180°, pour donner CH₄.

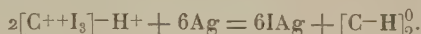


Les deux électrons de l'hydrogène de l'hydruure de potassium sont recueillis par le carbone.

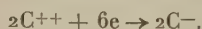
Résumons en disant qu'il existe trois espèces de méthyles : positif, négatif et neutre.

Voici encore quelques réactions chimiques, auxquelles j'appliquerai, à titre d'exemple, cette théorie électronique.

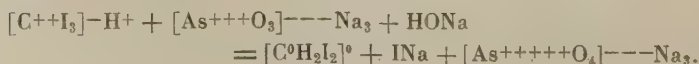
L'argent réagit sur l'iodoforme suivant l'équation :



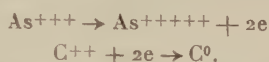
Après la réaction, les six électrons qui proviennent du passage de l'argent de l'état neutre à l'état d'ions, sont recueillis par les deux atomes de carbone. D'électrodivalent positif qu'il était, chacun des carbones a gagné trois électrons pour devenir électromonovalent négatif, c'est-à-dire :



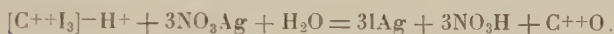
D'après Guttman (183) l'iodoforme traité par l'arsenite de sodium donne de l'iodure de méthylène, de l'iodure de sodium et de l'arsenate de sodium. Ce que nous formulons :



L'arsenic qui figure dans le premier membre de l'équation, d'électrotrivalent positif qu'il était, est devenu après la réaction, électropentavalent positif, ce que l'on peut vérifier chimiquement. Les deux électrons sont recueillis par le carbone, celui-ci est passé de l'électrodivalence positive à l'électrovalence nulle, c'est-à-dire :

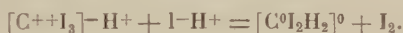


L'iodoforme, traité par une solution de nitrate d'argent au 1/5, donne :



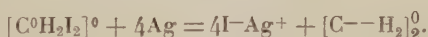
Il ne se produit pas de transfert d'électrons, le carbone conserve son électrodivalence positive.

L'acide IH réagit sur l'iodoforme et donne :



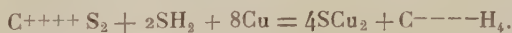
Les deux électrons du carbone sont fournis par 2I^- pour donner une molécule I_2 :

L'iodure de méthylène traité par l'argent réagit suivant l'équation :



Les quatre électrons captés par les carbonés, sont fournis par les quatre atomes d'argent.

Si l'on fait passer un mélange de vapeurs de sulfure de carbone et d'acide sulhydrique sur du cuivre chauffé au rouge sombre, il se forme du sulfure de cuivre et du méthane suivant l'équation :



Les huit atomes de cuivre qui figurent dans le premier membre de l'équation sont neutres. Après la réaction, chacun des atomes de cuivre a perdu son électron, soit au total huit électrons. Ces huit électrons ne peuvent être captés que par le seul atome de carbone. Le carbone, d'électro-tétravalent

positif qu'il était, est devenu électro-tétravalent négatif, c'est-à-dire :



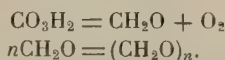
Nous donnons, dans ce qui suit, quatre tableaux comparatifs des électrovalences du germanium et du carbone dans leurs différents composés, ainsi que de leurs variations d'électrovalences dans les différentes réactions chimiques.

On peut espérer aussi que dans l'avenir, ces conceptions permettront d'expliquer les réactions biochimiques qui entrent en jeu sous l'action des catalyseurs organiques ou des diastases (oxydases ou réductases).

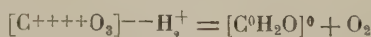
Citons l'une d'elles à titre d'exemple.

On sait que, les plantes vertes, par photosynthèse chlorophyllienne, fixent l'acide carbonique de l'air et dégagent de l'oxygène. Pour une molécule d'acide carbonique fixé, il y a une molécule d'oxygène libéré, ce qu'on exprime en disant que le coefficient chlorophyllien $\frac{O_2}{CO_2} = 1$.

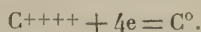
On suppose que dans cette synthèse, il se formerait d'abord de l'aldéhyde formique, qui par polymérisation donnerait naissance à tous les hydrates de carbone (Bayer 1870). La réaction s'écrit :



Le dégagement d'oxygène nous indique bien que c'est une réaction de réduction ; en effet, le carbone qui figure dans le premier membre de l'équation, d'électrotétravalent positif qu'il était, est devenu, après la réaction, électrozérovalent. Les quatre électrons lui ont été fournis par les deux atomes d'oxygène libérés.



c'est-à-dire :



Nous remarquons que dans l'aldéhyde formique, la molé-

TABLEAU I

Le germanium peut admettre les électrovalences suivantes dans ces différents composés.

Nombre d'électrons périphériques	Ge+++++	Ge++++	Ge+++	Ge++	Ge+	Ge°	Ge-	Ge---	Ge----	Ge-----
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
	$[\text{Ge}^{++} + \text{X}_4]^{10}$		$[\text{Ge}^{++} + \text{X}_3] - \text{H}^+$ $[\text{Ge}^{++} + \text{Cl}_3] - \text{Cs}^+$ X_2Ge^{++}		$[\text{Ge}^0 \text{X}_3 \text{H}_2]^{10}$	$[\text{Ge} - \text{H}]^{10}_n$	$[\text{Ge} - \text{H}_2]^{10}_n$ $[\text{Ge} - \text{H}_3]^{10} + \text{X} -$		$[\text{GeH}_{3/2}]^{10} [\text{Ge} - \text{H}_3] - \text{Na}^+$ $\text{Ge} - \text{Ag}_4$	
	$\text{O}_2\text{Ge}^{++} + +$ $\text{S}_2\text{Ge}^{++} + +$		OGe^{++} SGe^{++}	$\text{OGe}^{++}_2 ?$						
			$\left[\text{Ge}^{++} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} \right]^- \text{H}^+$							
			$\left[\text{Ge}^{++} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{array} \right]^- \text{Na}^+$							

TABLEAU III

Le carbone peut admettre les électrovalences suivantes dans ces différents composés.

	C++++	C+++	C++	C+	C ₀	C-	C--	C---	C----
Nombre d'électrons périphériques	0	1	2	3	4	5	6	7	8
	$[C++++X_4]^{10}$ CO_2 CS_2 CO_3H_2	$[C+++Cl_{3,2}]^{10}$ C_2O_3 C_2S_3	$[C++X_2]^{10}$ $[C++Cl_2]^{10}$ CO CS $\left[C++ \begin{array}{c} O \\ // \\ OH \end{array} \right]^{10}$ $\left[C++ \begin{array}{c} O \\ // \\ OH \end{array} \right]^{10}$		$[C^0X_2H_2]^{10}$ $[C^0H_2O]^{10}$	$[C-H_2]^{10}$ C_2Ca	$[C--H_3]^+X^-$ $[C--H_2]^{10}$ $[C--H_3]^{10}O--$ $[C--H_3]^+S--$ $[C--H_3]^{10}OH--$	$[C---H_3]^{10}$ C_3Al_4	$C-----H_4$ $-----H_3Na^+$ C_3Al_4

TABLEAU IV (suite).

C++++	C+++	C++	C+	C ⁰	C-	C----	C-----
<i>Réactions d'oxydation.</i>							
CO ₂							CH ₄
A chaud par O							
CO ₂							
A chaud par O							
CO ₂							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							
CO							
A chaud par O							

cule d'eau serait liée à l'atome de carbone électrozérovalent, et la dénomination d'hydrate de carbone interprète bien sa constitution.

La théorie que nous venons de développer semble grouper et interpréter un grand nombre de faits jusqu'alors disparates. Il ne faut pas dissimuler toutefois que de très importants problèmes restent à résoudre, avant de réaliser la vaste synthèse qui doit fondre les théories de la chimie organique et de la chimie minérale.

RÉSUMÉ

Dans le présent travail, on s'est proposé d'apporter une contribution à la chimie du germanium et de préciser les relations d'analogie qui existent entre le germanium et divers éléments de la classification périodique.

PREMIÈRE PARTIE

Dans la première partie, nous avons décrit un nouveau procédé d'extraction du germanium, à partir de la germanite.

Nous avons mis en évidence la réduction des sels germaniques en sels germaneux, d'une part, par l'acide hypophosphoreux en milieu acide chlorhydrique concentré et dilué, d'autre part, par le zinc et l'acide sulfurique.

Nous avons décrit des procédés de préparation à l'état pur de l'oxyde, des halogénures, du sulfure et du tartrate germaneux.

Nous avons décrit un procédé de préparation du tétraiodure de germanium par action directe de l'acide iodhydrique sur l'oxyde de germanium.

Nous avons étudié la décomposition thermique du germano-méthane GeH_4 , à l'aide de l'appareil de Marsh.

DEUXIÈME PARTIE

Nous avons montré que l'oxyde de germanium O_2Ge est soluble dans l'acide oxalique en donnant un complexe $(\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)_3\text{H}_2$, dont l'existence a pu être mise en évidence

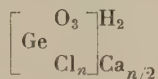
par suite de la dissimulation du germanium dans ce complexe. On a préparé à l'état pur et cristallisé les sels correspondants de quinine et de strychnine.

TROISIÈME PARTIE

Nous avons montré que le bioxyde de germanium forme avec la mannite un complexe acide.

En effet, la mannite ajoutée à une solution d'acide germanique abaisse le pH à 4,0 (alors que le pH de la solution aqueuse de O_2Ge est environ de 6,8); ceci rend possible le titrage à la soude en présence de phénol phtaléine, réalisant ainsi un nouveau procédé de dosage. Une molécule de soude correspond à un atome de germanium, ce qui permet d'attribuer à ce complexe la formule d'un acide mannito-digermanique $[Ge_2O_5(m)_n]H_2$, où m représente la mannite et n un exposant au moins égal à 2.

Nous avons mis en évidence la propriété du dioxyde de germanium, de donner également des complexes minéraux acides avec certains électrolytes forts. En effet, quand on ajoute certains électrolytes forts à une solution d'oxyde de germanium, on constate un abaissement du pH et une augmentation de l'acidité totale, ce qui permet d'attribuer au complexe formé avec le chlorure de calcium la formule :



QUATRIÈME PARTIE

Nous avons relevé l'étroite analogie qui existe entre les dérivés du carbone, du germanium, du silicium et de l'étain.

Cette analogie apparaît dans certaines données physiques relatives à ces corps (points d'ébullition de corps apparte-

nant à des séries homologues) et dans les résultats fournis par la diffraction des rayons X et celle des électrons.

Nous avons étudié les spectres Raman des composés suivants : GeCl_4 et GeBr_4 .

Les spectres Raman nous ont permis aussi de mettre en évidence les analogies de structure moléculaire des tétrahalogénures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain. Les correspondances entre les raies de ces divers corps sont manifestes, les fréquences Raman variant en sens inverse du poids atomique de l'élément considéré, comme le prévoit la théorie.

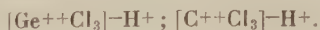
Le chlorure germaneux en solution chlorhydrique donne avec le chlorure de césium un complexe où le germanium conserve sa bivalence. Les données analytiques et les propriétés de ce complexe, nous conduisent à donner à ce corps le nom de germanochlorure de césium et la formule suivante $[\text{Ge}^{++}\text{Cl}_3]^{-}\text{Cs}^{+}$.

On obtient avec la quinine et la pilocarpine des composés du même type :



Nous avons mis en évidence par électrolyse, dans le germanochloroforme, l'existence de l'anion complexe $[\text{Ge}^{++}\text{Cl}_3]^{-}$.

L'analogie des propriétés (propriétés réductrices, produits d'hydrolyse, etc.) du germanochloroforme et du chloroforme nous a conduit à attribuer à ces deux composés des formules de constitution similaires :



L'étude de l'action de la potasse ou de la soude sur l'acide germanoformique, nous a permis d'étendre les rapports d'homologie établis entre le germanium et le carbone au silicium et en partie à l'étain.

Nous avons constaté que si on traite l'acide germanoformique par une solution de soude à 50 o/o, il y a formation de germanate alcalin avec dégagement d'hydrogène. On est

donc en présence d'une réaction d'oxydation et le germanium d'électrobivalent positif qu'il était est devenu après la réaction électrotétravalent positif.

L'analogie des réactions de l'acide germanoformique et de l'acide formique nous a permis d'attribuer à ces deux corps les formules coordinatives suivantes :



Comme application des résultats précédents, nous avons pu donner une méthode générale de préparation des trihalogénures d'alcoyle ou de phényle de germanium, d'étain et de plomb.

On chauffe en tube scellé le germanochlorure de césium avec un iodure d'alcoyle ou d'aryle; on obtient, suivant les cas, le trichlorure d'alcoyle ou de phényle germanium correspondant et de l'iodure de césium.

Avec le stannochlorure de potassium, on obtient les composés organiques correspondants de l'étain.

Récemment, par application de la méthode générale proposée, M. Leshre a réussi à préparer les composés correspondants du plomb.

CINQUIÈME PARTIE

Les nombreuses analogies que présentent entre eux les composés du carbone, du silicium, du germanium et de l'étain, nous ont conduit à penser que, suivant une idée déjà émise par M. G. Urbain, le carbone ne possède pas toujours la valence quatre, mais qu'il y a lieu de lui attribuer plusieurs valences, comme aux autres éléments.

Nous avons, en effet, été amené à conclure que le carbone, dans ses diverses combinaisons, peut prendre plusieurs électrovalences positives et négatives comme les autres éléments et qu'il est susceptible de présenter plusieurs coordinences.

Comme en chimie minérale, il devient possible en chimie organique, d'expliquer le passage d'une série de composés à une autre par une variation d'électrovalence, c'est-à-dire par des réactions d'oxydation, de réduction et d'oxydo-réduction.

En chimie organique aussi bien qu'en chimie minérale, les réactions d'oxydation, de réduction et d'oxydo-réduction, s'interprètent en faisant intervenir la notion classique d'électrovalence.

L'oxydation s'interprète par une diminution du nombre de charges négatives, et la réduction par une augmentation du nombre de charges négatives.

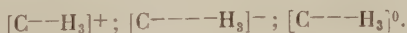
Nous avons montré sur quelques exemples, comment cette théorie peut donner une interprétation facile et correcte d'un ensemble de faits expérimentaux.

L'étude de l'action du nitrate d'argent sur les composés halogénés du méthane pour les divers termes de la série CX_4 , CX_3H , CX_2H_2 et CH_3X , ainsi que l'action de l'iodure de potassium ou de l'iodure de méthyle sur le germanochloroforme, nous ont incité à envisager les formules coordinatives suivantes :

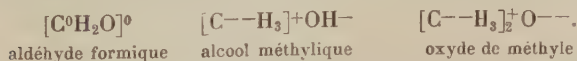


M représente le carbone, le silicium ou le germanium et X un halogène.

Nous avons mis en évidence l'existence de trois espèces de radicaux de méthyles :

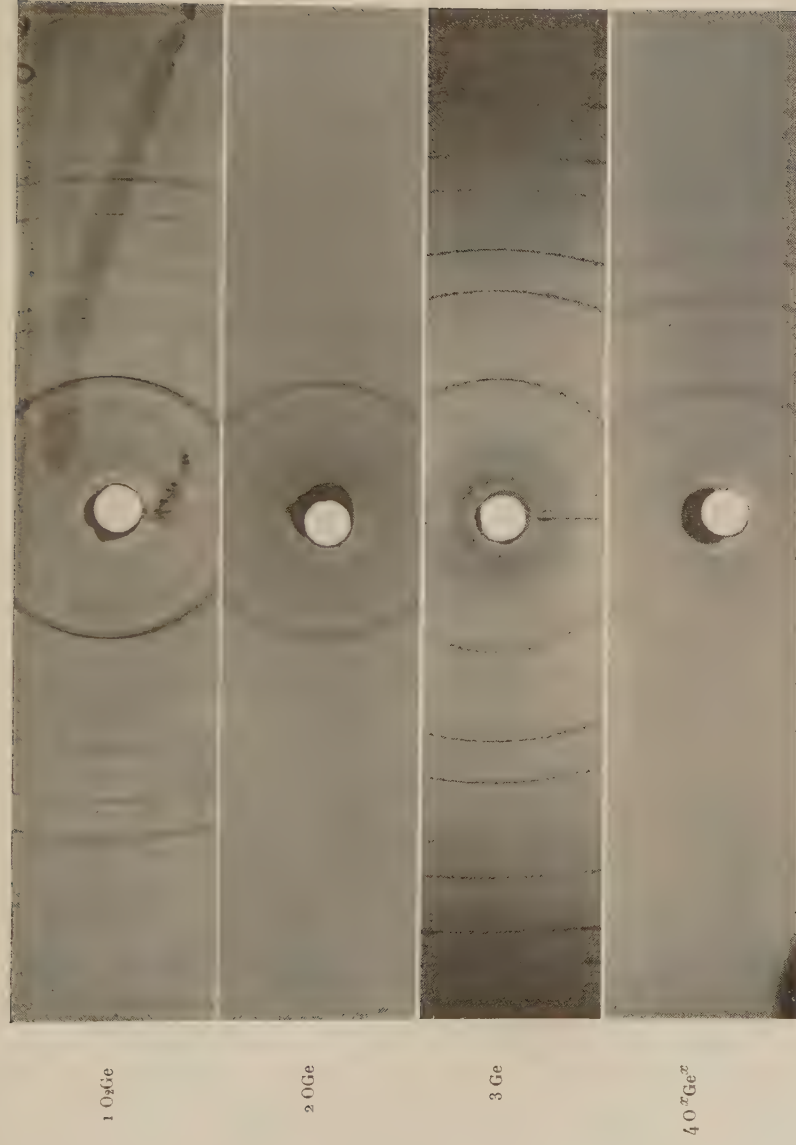


L'étude de réactions d'hydrolyse, d'oxydation et de réductions, des hydrohalogénures de carbone, de silicium et de germanium permet d'attribuer aux composés du carbone les formules coordinatives suivantes :



La théorie que nous venons de développer semble grouper

et interpréter un grand nombre de faits jusqu'alors disparates. Il ne faut pas dissimuler toutefois que de très importants problèmes restent à résoudre, avant de réaliser la vaste synthèse qui doit fondre les théories de la chimie organique et de la chimie minérale.



Diagrammes Debye-Scherrer.

BIBLIOGRAPHIE

1. LECOQ DE BOISBAUDRAN. — *C. R. Acad. Sc.*, **81** (1875), 493.
2. NILSON. — *C. R. Acad. Sc.*, **88** (1879), 645; *Ber. d. chem. Gesells.*, **12** (1879), 645.
3. WINKLER (C.). — *Ber. d. chem. Gesells.*, **19** (1886), 210.
4. WEISBACH. — *Jahrb. Miner.*, **2** (1886), 67.
5. HULL. — *Phys. Rev.* [2], **20** (1922), 113.
6. PEASE. — *J. Am. Chem. Soc.*, **44** (1922), 1497.
7. BIJL et KOLKMEJER. — *Chem. Weekbl.*, **15** (1918), 1264.
8. BIJL et KOLMEJER. — *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **21** (1919), 405 et 494.
9. KOLKMEJER. — *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **25** (1922), 125.
10. KOLKMEJER. — *Versl. Acad. Amsterdam*, **31** (1922), 155.
11. EWALD (P. E.) et HERMANN (C.). — *Strukturbericht* (1913, 1926), 21.
12. SCHWARZ, SCHENK et GIESE. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **64** (1931), 362.
13. BEMMELEN (J. M. VAN). — *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, **6** (1887), 207.
14. SCHWARZ (R.). — *Ber. d. Chem. Gessells.*, **62** (1929), 2477.
15. SCHWARZ (R.) et HUF (Ernst). — *Z. Anorg. Chem.*, **203** (1931), 188.
16. PUGH (W.). — *J. Chem. Soc. London*, **129** (1926), 2828.
17. MÜLLER (J. H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **44** (1922), 2493.
18. WINKLER. — *J. Prakt. chem.*, **34** (1886), 213.
19. ROTH (W. A.) et SCHWARZ (O.). — *Ber. d. chem. Gesells.*, **59** (1926), 338.
20. PUGH (W.). — *J. Chem. Soc. London*, (1929), 1994.
21. MÜLLER (J. H.) et GULEZIAN (C. E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 2029.
22. SCHWARZ (R.) et GIESE (H.). — *Ber. d. chem. Gesells.*, **63** (1930), 778.
23. KRÜS et NILSON. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **20** (1887), 1696.
24. MÜLLER (J. H.). — *Amer. philos. Soc.*, **65** (1926), 44.
25. SCHWARZ (R.) et GIESE (H.). — *Ber. d. chem. Gesells.*, **63** (1930), 2430.
26. GROSSCUP. — *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 5154.
27. BRUCKL. — *Monatsh.*, **56** (1930), 179.

28. SCHWARZ (R.) et GIESE (H.). — *Ber. d. chem. Gesells.*, **63** (1930), 778.
29. DEBUCQUET (L.) et VELLUZ (L.). — *Bull. Soc. Chim.*, **51** (1932), 1565.
30. SCHWARZ et SCHENK. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **63** (1930), 296.
31. JOHNSON (Warren). — *J. Amer. Chem. Soc.*, **52** (1930), 5160.
32. PUGH et THOMAS. — *J. Chem. Soc. London* (1926), 1051.
33. JOHNSON (W. C.), MOREY (G. H.) et KOTT (A. E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932), 4278.
34. VEGELEN (R.). — *Z. anorg. Chem.*, **30** (1902), 325.
35. DENNIS et ANDERSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, **36** (1914), 882.
36. PANETH et SCHMIDT-HEBBEL. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **55** (1922), 2615.
37. PANETH, MATHIES et SCHMIDT-HEBBEL. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **55** (1922), 785.
38. PANETH, RABINOWITSCH et HAKEN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **57** (1924), 1877.
39. PANETH, RABINOWITSCH et HAKEN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **58** (1925), 1141.
40. SCHENK et IMKER. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **58** (1925), 271.
41. SCHENK. — *Rec. Trav. Chim. P.-B.*, **41** (1922), 569.
42. DENNIS, COREY et MOORE. — *J. Am. Chem. Soc.*, **46** (1924), 657.
43. DENNIS et SKOW (N. A.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 2369.
44. MÜLLER et SMITH. — *J. Am. Chem. Soc.*, **44** (1922), 1909.
- 44 bis. WINKLER. — *J. Prakt. chem.*, **34** (1886), 222.
45. WINKLER. — *J. Prakt. chem.*, **36** (1887), 189.
46. LAUBENGAYER et TABERN. — *J. Phys. chemistry*, **30** (1926), 1049.
47. LAUBENGAYER et COREY. — *J. Phys. chemistry*, **30** (1926), 1043.
48. BREWER. — *J. Phys. chemistry*, **31** (1927), 1817.
49. DENNIS, R. ORNDORFF et L. TABERN. — *J. Phys. chemistry*, **30** (1926), 1049.
50. BREWER et DENNIS. — *J. Phys. chemistry*, **31** (1927), 1527.
51. DENNIS et JUDY. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 2321.
52. BOOTH (H.) et MORRIS (W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 90.
53. SCHWARZ, SCHENK et GIESE. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **64** (1931), 362.
54. SCHWARZ (R.) et HEINRICH (F.). — *Z. anal. Chem.*, **209** (1932), 273.
55. TABERN (D. L.), ORNDORFF (W. R.) et DENNIS (L. M.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **47** (1925), 2039.

56. DENNIS (L. M.) et HANCE. — *J. Phys. chemistry*, **30** (1926), 1055.
57. MORGAN (T.) et DREW (K.). — *J. Chem. Soc. London*, **125** (1924), 1261.
58. KRANS (C. A.) et BROWN (C. L.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **52** (1930), 3690.
59. KRANS (C. A.) et FOSTER (L. S.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927), 457.
60. ORNDORFF (W. R.), TABERN et DENNIS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927), 2512.
61. SCHWARZ (R.) et LEWINSOHN (M.). — *Ber. d. chem. Gesells.*, **64** (1931), 2352.
62. BAUER (H.) et BURSCHKIES (K.). — *Ber. d. chem. Gesells.*, **66** (1933), 277.
63. PUFÄHL. — *Metall. Erz.*, **19** (1922), 324.
64. BARDET (J.) et TCHAKIRIAN (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **186** (1928), 637.
65. HANTSCH (A.). — *Z. anorg. chem.*, **30** (1902), 289.
66. Travail publié comme communication privée dans une note de Karantassis et Capatos, *C. R. Ac. Sc.*, **193** (1931), 1187.
67. AITKENHEAD (W. C.) et MIDDLETON (A. R.). — *Ind. Eng. chemistry, Anal. Edi.*, **30** (1938), 633.
68. BARDET (J.) et TCHAKIRIAN (A.). — *C. R. Ac. Sci.*, **189** (1929), 914.
69. TCHAKIRIAN (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), 356.
70. TCHAKIRIAN (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **187** (1928), 229.
71. TCHAKIRIAN (A.). — *Bull. Soc. Chim.*, **51** (1932), 846.
72. HANTZSCH (A.). — *Z. anorg. chem.*, **30** (1902), 316.
73. SCHWARZ. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **62** (1929), 2477.
74. DUSHMAN. — *J. Phys. chemistry*, **8** (1904), 453.
75. POLUEKTOF. — *Microchemie*, **18** (1935), 48.
76. HAHN (Fr.). — *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 762.
77. MÜLLER (J. H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **44** (1922), 2493.
78. BIOT. — *C. R. Ac. Sc.*, **14** (1842), 40.
79. KLEIN. — *C. R. Ac. Sc.*, **88** (1878), 826.
80. VIGNON. — *C. R. Ac. Sc.*, **77** (1873), 1192.
81. BOUCHARDAT. — *C. R. Ac. Sc.*, **80** (1875), 20.
82. FOX et GAUGE. — *J. Chem. Soc. London*, **99** (1911), 1078.
83. MAGNANINI. — *Z. Physik chem.*, **11** (1893), 281.
84. BÖESEKEN (M.). — *Verslag Akad. Netenschappen*, Amsterdam, (1912), 137; (1915), 1617; (1918), 3; (1919), 213; (1921), 368 et 924. *Bull. Soc. Chim.*, **53** (1933), 1332.
85. TRADWELL (W. D.) et WEISS (L.). — *Helv. Chim. Acta*, **3** (1920), 440 et *C. Z.*, **4** (1920), 565.
86. DARMOIS (E.). — *Bull. Soc. Chim.*, **53** (1933), 202.

87. FREY (G.). — *Thèse Paris*, 1930.
88. BAUER (Ch. W.). — *J. Am. Pharm. Ass.*, **19** (1930) 475.
89. GERNEZ. — *C. R. Ac. Sc.*, **112** (1891), 226 et 1360; **113** (1891), 1031.
90. TANRET. — *C. R. Ac. Sc.*, **172** (1921), 1363 et 1500.
91. HONNELAÎTRE. — *Ann. de Chimie*, **3** (1925), 54.
92. THOMAS (P.) et KOLMAN (Mlle). — *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 330.
93. DARMOIS (E.) et MARTIN (J.). — *J. Chim. Phys.*, **28** (1931), 149.
94. DARMOIS (E.) et MURGIER (Mlle). — *C. R. Ac. Sc.*, **195** (1932), 707.
95. MALINSKI (Mlle R.). — *Diplôme d'Etudes sup.*, Paris, 1935.
96. CHÂTELAIN (Mme Z. S.). — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 1942; **201** (1935), 1390.
- 96 bis. DARMOIS (E.). — *Bull. Soc. Chim.*, **43** (1928), 1214.
97. VANINO et HAUSER. — *Z. anorg. Chem.*, **28** (1901), 210.
98. AUERBACH. — *Z. anorg. Chem.*, **37** (1903), 353.
99. ROSEHHAIM (V. A.) et WEINHEMER (A.). — *Z. anorg. Chem.*, **69** (1911), 266.
100. HAUSER et HERZFELD. — *Zentralbl. Min.* (1910), 758.
101. HAUSER. — *Z. anorg. Chem.*, **60** (1908), 230.
102. BRANCH et YABROFF. — *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932), 2569.
103. FALINSKI (Mlle). — *C. R. Ac. Sc.*, **201** (1935), 69.
104. URBAIN (V.). — *C. R. Ac. Sc.*, **83** (1876), 543.
105. CÍKRITOVA et SANDÉRA (K.). — *Chim. Leit.*, **19** (1925), 182.
106. MELLON (G.) et SWIM (F. R.). — *Ind. Eng. Chemistry*, **19** (1927), 1354.
107. CAVALIER (J.). — *C. R. Ac. Sc.*, **132** (1901), 1330; *Bull. Soc. Chim.*, **25** (1901), 796 et 903.
108. BERTHELOT (M.). — *C. R. Ac. Sc.*, **132** (1901), 1277 et 1517; **133** (1901), 5. *Ann. Chim. Phys.* [8], **8** (1906), 289.
109. SANFOURCHE (A.). — *Bull. Soc. Chim.*, **53** (193), 3963.
110. VILLARD. — *C. R. Ac. Sc.*, **191** (1930), 1101; **192** (1931), 1332.
111. ASTRUC (A.) et TARBOURIECH (J.). — *C. R. Ac. Sc.*, **133** (1901), 36.
112. KOLTHOFF (J. M.). — *Z. Anal. Chem.*, **60** (1921), 456.
- 112 bis. URBAIN (G.). — Les disciplines d'une science. C. Doin, éditeur, p. 139. *Bull. Soc. Chim.*, **4** (1937), 1613.
113. GOLDSMIDT (V. M.) et PAULING. — *Transact. Faraday. Soc.*, **25** (1929), part. 6.
114. WIERL (R.). — *Ann. Physik.*, **8** (1931), 521.
115. BEWILOGUA. — *Z. Physik.*, **32** (1931), 265.
116. DORNT. — *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 566 et 330.
117. ROUAULT (M.). — *C. R. Ac. Sc.*, **206** (1938), 51.
118. DAURE (P.). — *Thèse, Ann. de Phys.*, **12** (1929), 375.

119. K. W. F. — *Kohlrausch* (1931). Verlag von Julius, éditeur, Berlin.
120. VOLKRINGER (H.), TCHAKIRIAN (A.) et FREYMAN (Mme). — *C. R. Ac. Sc.*, **199** (1934), 292.
- 120 bis. TCHAKIRIAN (A.) et VOLKRINGER (H.). — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 1759.
121. HAUN (R. R.) et HARKINS (W. D.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932), 3917.
122. TCHAKIRIAN (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **192** (1931), 233.
123. DANET. — *J. pharm. chim.*, 1^{er} juin 1928.
124. TCHAKIRIAN (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **196** (1933), 1026.
125. KARANTASSIS (T.) et CAPATOS (L.). — *C. R. Ac. Sc.*, **199** (1934), 64 ; **201** (1935), 74.
126. RIMBACH et FLECK. — *Z. anorg. Chem.*, **94** (1916), 139.
127. WELS. — *Z. anorg. chem.*, **3** (1893), 195.
128. FORGRAND (R.). — *C. R. Ac. Sc.*, **135** (1902), 1344.
129. DUVAL (C.). — *C. R. Ac. Sc.*, **200** (1935), 2175.
130. TCHAKIRIAN (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), 117.
131. ANDRÉ (G.). — *C. R. Ac. Sc.*, **102** (1886), 553.
132. ZAPPI (E. V.) et DEGIORGI (H.). — *Bull. Soc. Chim.*, **2** (1935), 1453.
133. AUGER (V.). — *Bull. Soc. Chim.*, **5** (1909), 7.
134. DESGREZ. — *C. R. Ac. Sc.*, **125** (1897), 125.
135. TCHAKIRIAN (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **199** (1934), 866.
136. URBAIN (G.). — *Bull. Soc. Chim.*, **51** (1932), 853.
137. MORGAN et DREW. — *J. Chem. Soc. London*, **127** (1925), 1760.
138. FLOOD. — *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1933), 4935.
139. BAUER et BURCHKIES. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **65** (1932), 956.
140. TCHAKIRIAN (A.) et LEWINSOHN (M.). — *C. R. Ac. Sc.*, **201**, (1935), 835.
141. TCHAKIRIAN (A.), LESBRE (M.) et LEWINSOHN (M.). — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 138.
142. MEYER. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **16** (1885), 1442.
143. LESBRE (M.) et GLOTZ (Mlle). — *C. R. Ac. Sc.*, **198** (1934), 1427.
144. LESBRE (M.). — *Bull. Soc. Chim.*, **2** (1935), 1189 ; **3** (1936), 2069.
145. KOZECHKOW. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **62** (1929), 996 ; *J. Soc. chim. Russe*, **61** (1929), 1385.
146. KOZECHKOW et NESMÉJANOW. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **63** (1930), 2496 ; **64** (1931), 628.
147. KOZECHKOW et NADJ. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **67** (1934), 717 ; *J. Soc. Chim. Russe*, **4** (1934), 1434.
148. KOZECHKOW. — *Bull. Soc. Chim.*, **3** (1936), 2069.
149. LESBRE (M.). — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), 1822.

150. URBAIN (G.). — *Bull. Soc. Chim.*, **53** (1933), 638; **2** (1935) 555.
151. URBAIN (G.). — *J. Chim. Phys.*, **29** (1932), 325; **30** (1933), 309.
152. URBAIN (G.). — *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), 1993.
153. URBAIN (G.). — *Revue de synthèse*, **6** (1933), 17.
154. URBAIN (G.). — *La Symbolique chimique*. Hermann et Cie, éditeur (1933).
155. DUMAS (J. B.). — *C. R. Ac. Sc.*, **10** (1840), 149.
156. FRIEDEL (C.) et LADENBURG. — *Bull. Soc. Chim.*, **12** (1869), 92.
157. NEF (J. U.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **26** (1904), 1549.
158. DUMAS (J. B.). — *Leçons de Philosophie Chimique*. Gauthiers-Villard, éditeur, 1878, 389. Réédité en 1937 par le même éditeur et préfacé par M. G. URBAIN.
159. CAMBI (L.). — *Atti. Accad. Lincei*, **20** (1911), 433.
160. MOISSAN (H.). — *Traité de Chimie minérale*. Masson, éditeur (1904), 5.
161. WYROUBOFF (G.). — *Ann. Chim. et Phys.*, **13** (1908), 523.
162. DUMAS (J. B.). — *C. R. Ac. Sc.*, **8** (1839), 612.
163. LAURENT. — *Méthode de Chimie*, éditeur MALLET, Paris (1854), 239.
164. DUMAS (J. B.). — *C. R. Ac. Sc.*, **6** (1838), 699.
165. SCHUTZENBERGER (P.). — *C. R. Ac. Sc.*, **52** (1861), 137; **54** (1863), 1026.
166. TCHAKIRIAN (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **196** (1933), 1026.
167. TIAN (A.) et GAND (Ed.). — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), 1811.
168. IRIDALE. — *Nature* (Lond.), **126** (1930), 604.
169. HERZBERG et SCHEIBE. — *Z. physik. chem.*, **7** (1930), 390.
170. BATES et SPENCE. — *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 381.
171. PERRET et GOODEVE. — *Transact. Faraday Soc.*, **33** (1937), 690.
172. MASSOL et FAUCON. — *C. R. Ac. Sc.*, **159** (1914), 314.
173. RUSSEL et LEPARIC. — *J. Chem. Soc. London*, **39** (1881), 168.
174. ELLIS. — *Phys. Rev.*, **32** (1928), 906.
175. HILL. — *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (1932), 32.
176. EMSCHWILLER. — *C. R. Ac. Sc.*, **190** (1930), 741 et 866.
177. POTTERILL (R. H.) et WALKER (O. J.). — *Trans. Faraday Soc.*, **33** (1937), 363.
178. PANETH et RABINOWITCH. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **57** (1924), 1877.
179. WEEKS (E. J.). — *Rec. Trav. Chim.*, P.-B., **45** (1926), 201.
180. VAUBEL. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **57** (1924), 515.
181. KRAUS (C.) et CORNEY (E. S.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 765.
182. PANETH (F.) et HOFEDITZ (W.). — *Ber. d. chem. Gesells.*, **62** (1929), 1335.
183. GUTMANN. — *Ber. d. chem. Gesells.*, **52** (1918), 212.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Analyse chromatographique minérale.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 Mars 1939.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

G. ROUSSY.

